42412.

Zur

Kenntnis des Carvenens und Terpinolens. Ueber enol-Citralacetat, Isogeraniol und Isocitral.

Dissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

vorgelegt von

Dipl.-Ing. **Endre Schossberger**

aus Szabadka (Ungarn).

I. Assistent am Organisch-Chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Breslau.

Genehmigt von der Königlichen Technischen Hochschule zu Breslau.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Referent: Prof. Dr. F. W. Semmler.
Korreferent: Prof. Dr. Schenck.

Breslau
Druck von H. Fleischmann
1911.

Meinem lieben Onkel und Tante

Herrn und Frau J. Krausz

in Dankbarkeit

gewidmet.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn

Prof. Dr. F. W. Semmler

sage ich für die bei Ausführung vorstehender Arbeit gewährte Unterstützung und für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Zur Kenntnis des Carvenens und Terpinolens.

Einleitung 9
Ueber Terpinen und Carvenen 12
Darstellung des Carvenens 20
Darstellung des Monochlorcarvenens 21
Ueberführung des Monochlorcarvenens in Carvenen . . . 22
Oxydativer Abbau des Carvenens 24
Ausführung der Oxydation 27
Ueber Terpinolen 30
Darstellung des Terpinolens aus α-Terpineol 36
Darstellung des Terpinolentetrabromides 37
Reduktion des Terpinolentetrabromides 37

II. Ueber enol-Citralacetat, Isogeraniol und Isocitral.

Theoretischer Teil:

Einleitung 40
Enolisierung des Citrals 45
Verseifungsversuche 48
Verseifung und Reduktion des enol-Citralacetats 48
Reinigung des Isogeraniols 50
Vergleich des Geraniols und Nerols mit Isogeraniol . . . 51
Isocitral. 53

Experimenteller Teil:

Darstellung des enol-Citralacetats 56
Verseifungsversuche 59
Reduktionsversuche 59
Trennung der Reduktionsprodukte 61
Darstellung des Diphenylurethans 62
Darstellung des Isogeraniols aus Isogeranyldiphenylurethan . 64
Versuche zur Darstellung weiterer Derivate des Isogeraniols 65
Darstellung des Isocitrals 66
α-Isocitryl-β-naphtocinchoninsäure 67

Zur Kenntnis des Carvenens und Terpinolens.

Einleitung.

Die Konstitution einer Verbindung wird im allgemeinen aus ihrem Verhalten gegen Reagenzien erschlossen, und so konnte man auch für die meisten aliphatischen und aromatischen Verbindungen Konstitutionsformeln aufstellen, ausschliesslich durch Untersuchen ihres chemischen Verhaltens. Anders liegen die Verhältnisse in der hydroaromatischen und so auch in der Terpenchemie. Hier zeigen die meisten Verbindungen eine ausserordentliche Umlagerungsfähigkeit. Schon bei Behandlung mit den gewöhnlichsten Reagenzien, wie Halogenen, Säuren, usw. kann die Ordnung der Atome im Molekül sich verändern und so richtige Konstitutionsschlüsse unmöglich machen.

Die Geschichte der Chemie ätherischer Oele zeigt deutlich, wie viele Fehlschlüsse in der Terpenchemie zu Folge der Anwendung der allgemeinen Untersuchungsmethoden der organischen Chemie begangen worden sind, obwohl sie bei den aromatischen und aliphatischen Verbindungen so gute Dienste geleistet hatten. In der hydroaromatischen Chemie machte die grosse Umlagerungsfähigkeit der Verbindungen ihre Anwendung unbrauchbar. Eine rasche Entwickelung der Terpenchemie trat erst dann ein, als zur Untersuchung neue Methoden ausgearbeitet wurden, bei welchen der Eintritt einer Umlagerung so gut wie ausgeschlossen war. Besonders dann, als zur Charakterisierung und Identifizierung der Verbindungen

physikalische Untersuchungsmethoden angewandt wurden, welche auch in den Fällen geholfen haben, bei denen die chemischen Reaktionen eine doppelte Auffassung zuliessen. Als Beispiel kann die Charakterisierung des Pinens als bicyklisches Terpen dienen, das mit HCl dasselbe Dihydrochlorderivat liefert, zu welchem man auch gelangt, wenn man HCl an das monocyklische Limonen anlagert. Weiter konnte man mit ihrer Hilfe besonders durch Berechnung der Molekularrefraktion die Konstitution ganzer Klassen von Verbindungen erschliessen, wie die Erkennung des aliphatischen Charakter des Geraniols und Linalools usw. zeigen, die wir den Arbeiten Semmlers verdanken.

Die physikalischen Untersuchungsmethoden haben bei den Kohlenwasserstoffen noch eine ganz besondere Wichtigkeit, da diese durch chemische Methoden im allgemeinen schwer charakterisierbar sind. — Erstens ist noch kein Gruppenreagens von ihnen bekannt, und zweitens ist ihre Trennung sehr schwierig und meist nicht ausführbar. Deshalb bietet die Bestimmung der physikalischen Konstanten bei den Kohlenwasserstoffen das einfachste und sicherste Mittel zur Indentifizierung und auch zur Konstitutionsermittelung derselben, umsomehr, als die Grösse dieser Konstanten nur von dem Skelett der Verbindungen abhängt und durch keine anderen noch vorhandenen Atomgruppen wie OH, COH, COOH usw. beeinflusst wird.

Aus diesen Gründen wäre die Darstellung der von p-Cymol sich ableitenden 14 theoretisch möglichen Terpenkohlenwasserstoffen für die Terpenchemie von ausserordentlicher Wichtigkeit. Da die physikalischen Konstanten dieser Kohlenwasserstoffe die Stellung der beiden Aethylenbindungen in Molekül zahlenmässig ausdrücken, könnten diese Werte dann bei der Charakterisierung und Konstitutionsermittelung anderer Verbindungen, welche Derivate dieser Kohlenwasserstoffe sind, gute Dienste leisten. Die Darstellung dieser Kohlenwasserstoffe ist aber, wenn man

sich der jetzt gebräuchlichen Methoden der Terpenchemie bedient, mit grossen Schwierigkeiten verbunden. Sie ist nur in einigen Fällen und dann auch unvollkommen ausführbar, wie z. B. die Darstellung des α-Phellandrens [1]) zeigt.

Von diesen monocyklischen Terpenkohlenwasserstoffen kommen nur Limonen (Dipenten) und die Phellendrene in der Natur in grösseren Mengen vor. Andere finden sich nur vereinzelt und in geringerer Menge in den ätherischen Oelen, wie Terpinen. Die übrigen sind, soweit sie nicht — wie Terpinolen — im Laboratorium dargestellt werden, noch unbekannt. Zur Trennung der Kohlenwasserstoffe von den anderen Bestandteilen der ätherischen Oele bedient man sich der fraktionierten Destillation. Hierdurch gelingt es aber nur die Terpene $C_{10}H_{16}$ von den Sesquiterpenen $C_{15}H_{24}$, oder auch durch wiederholte Fraktionierung die monocyklischen Terpene von den bicyklischen zu trennen, da in dem ersten Falle ca. 100° in dem zweiten noch ca. 25° Unterschiede der Siedepunkte vorhanden sind. Dagegen ist auf diese Weise eine Trennung der monocyklischen Terpenkohlenwasserstoffe von einander nicht ausführbar, da bei ihnen die Siedepunkte aller bisher bekannten Isomeren zwischen 170—185° unter gew. Druck und 59—69° bei 10 mm Druck liegen. Sehr ähnlich liegen die Verhältnisse bei der zweiten Darstellungsart dieser Kohlenwasserstoffe, auf synthetischem Wege, bei welcher wegen der ausserordentlich leichten Umlagerungsfähigkeit auch in dem Falle Gemische erzielt wurden, wo ein einheitliches Endprodukt vorauszusehen war.

Diese Gründe haben die Forscher der Terpenchemie dazu veranlasst, die wichtigsten Repräsentanten der monocyklischen Terpene darzustellen und deren physikalischen Konstanten festzulegen. Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. F. Semmler habe ich die Untersuchung eines von

[1]) Harries und Johnsohn: B. 38. (1832).

ihm bereits dargestellten monocyklischen Terpenkohlenwasserstoffes, des Carvenens (α-Terpinen) angestellt und seine Darstellungsweise aus Carvenon untersucht. Weiter wurde durch den oxydativen Abbau festgelegt, dass Carvenen das reinste α-Terpinen von allen bisher dargestellten Terpinenpräparaten ist. Ich habe noch unternommen, Terpinolen in reinem Zustande darzustellen, was auch — wie die Untersuchungen zeigen — gelungen ist.

Ueber Terpinen und Carvenen.

Für die nähere Charakterisierung des Terpinens lag ein besonderes Interesse in der Terpenchemie vor, da dieser monocyklische Kohlenwasserstoff in ätherischen Oelen nur sehr selten aufgefunden wurde, trotzdem er sich im Laboratorium auf die verschiedenste Weise darstellen lässt. Alle aliphatischen, monocyklischen und bicyklischen Terpene, der Bruttoformel $C_{10}H_{16}$, die sich von dem p-Cymol-Typus ableiten, wie Myrcen, Pinen, Limonen usw., sowie die sauerstoffhaltigen Verbindungen, welche als Derivate dieser Kohlenwasserstoffe zu betrachten sind, wie Geraniol, Terpin, Terpineol, Cineol [1]) usw. lassen sich in einen Kohlenwasserstoff überführen, welcher sich dadurch charakterisieren liess, dass er mit N_2O_3 ein bimolekulares festes, mit Brom aber kein festes Additionsprodukt gibt. Dieser Kohlenwasserstoff wurde als „Terpinen“ bezeichnet [2]). Dagegen war umgekehrt eine Ueberführung des Terpinens in alle diese Verbindungen, sowohl in Kohlenwasserstoffe, wie sauerstoffhaltige Produkte, bisher noch nicht möglich gewesen. Demnach scheint das Terpinen, wenn es auch in ätherischen Oelen nur selten vorkommt, und wenn auch einige Forscher [3]) sein Vorkommen auf die Darstellungsweise des betreffenden Oeles zurückführen, das beständigste Terpen zu sein.

---

[1]) Wallach. Ann. 239 (22).

[2]) Wallach „Terpene und Campher“. Seite 468.

[3]) Semmlo „Die ätherischen Oele“ Bd. II S. 412.

	Terpinen aus:	Siedepunkt	Dichte	Brech-expnt.	M. R.	Literatur.
I.	Pinenhydrat + HCOOH.	175—179°	0,853	1,476	44,96	Wallach. Ann. 356 (243)
II.	Linalool + H.COOH	177—180°	0,851	1,477		Bertram. I. pr. 45 (602)
III.	Terpinendihydrochlorid					
a.	+ Anilin	179 181°	0,846	1,479	45,58	Wallach. Ann. 350 (149)
b.	+ KOH	174—178°	0,844	1,479	45,67	Kondakow Ch. Z. 26 (722)
IV.	Sabinenmonochlorhydrat					
	+ Chinolin	176—179°	0,845	1,480		Semmler B. 40 (2966)
V.	Sabinen über d. Formiat	174 - 177°	0,839	1,479		Semmler B. 39 (4423)
VI.	Dihydrocarveol + $KHSO_4$	178 - 180°	0,847	1,485		Wallach. Ann. 275 (113)
VII.	Menthandiaminphosphat	62—65° (11 mm)	0,859	1,488	45,53	Harries. B. 41 (2529)
VIII.	Carvenylaminphosphat.	68—70° (15 mm)	0,844	1,486	46,18	Harries B. 41 (2526)
IX.	Carvenon üb. Chlorcarvenen	179,5—180,5°	0,844	1,491	46,62	Semmler B. 41 (4478)
X.	o-Kresol	175°	0,834	1,478	46,20	Auwers B. 42 (2404)

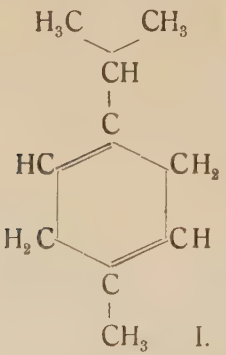
In der obenstehenden Tabelle gebe ich die wichtigsten Darstellungsweisen des Terpinens mit den zugehörigen physikalischen Konstanten wieder. Wie man sieht, sind diese von einander so sehr verschieden, dass sie keine Charakteristik des Terpinens bieten. Besonders ist hervorzuheben der grosse Unterschied der Brechungsexponenten von einander, welche zwischen 1,476—1,491 differieren. Die Identifizierung des Terpinens konnte daher nur auf chemischem Wege gelingen durch die Darstellung des bei 155° schmelzenden bimolekularen Additionsproduktes mit N_2O_3 [1]) und seiner Verseifungsprodukte, der Nitrolaminbasen, (Nitrolpiperidid Smp. 153—154°, Nitrolbenzylamin Smp. 134°), welche durch ihre Schmelzpunkte gut charakterisierbar waren. Weniger wichtig waren die Halogenwasserstoffadditionsprodukte, welche wegen ihrer mit den entsprechenden Dipentenhalogenwasserstoff-Verbindungen sehr nahe zusammenliegenden Schmelzpunkte erst im Jahre 1906 als besondere Verbindungen erkannt wurden [2]). Andere charakterisierbare Verbindungen

[1]) Wallach. Ann. 239 (35) 350 (171) 356 (197).
[2]) Wallach. Ann. 350 (144).

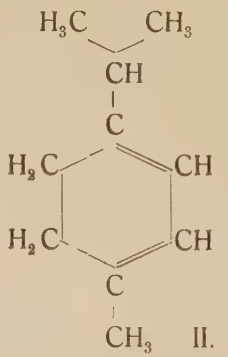
gibt Terpinen nicht und deswegen war die Lösung der Konstitutionsfrage des Terpinens so schwierig.

Für Terpinen — welches eines der längst bekannten Terpene ist — stellten Kekule[1]) Oppenheimer[2]), Wallach[3]), v. Baeyer[4]), Semmler[5]), Harries[6]) u. a. Konstitutionsformeln auf, welche sich aber später durch die Anwendung neuer Untersuchungsmethoden und durch Ermittelung der Konstitution anderer Terpenkohlenwasserstoffe grösstenteils als falsch erwiesen.

Semmler[7]) stellte die physikalischen und chemischen Anforderungen fest, welche an eine richtige Terpinen-Formel zu stellen sind und kommt zu dem Resultat, dass die Eigenschaften und Bildungsweisen des Terpinens nur durch die folgenden beiden Formeln erklärbar sind.



I.



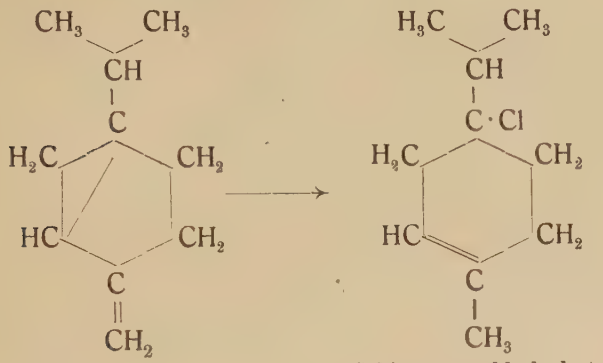
II.

Diese Schlussfolgerung verstärkt er durch den Nachweis[8]), dass Sabinenmonochlorhydrat mit Terpinenmonochlorhydrat

---

[1]) Kekule B. 6 (439).
[2]) Oppenheimer B. 6 (916).
[3]) Wallach Ann. 239 (53). B. 24 (3983).
[4]) v. Baeyer B. 27 (453).
[5]) Semmler B. 34 (708).
[6]) Harries B. 35 (1169).
[7]) Semmler „Die ath. Oele". Bd. II 471.
[8]) Semmler B. 40 (3966).

identisch ist und schliesst daraus, dass eine Doppelbildung des Terpinens im Kern liegen muss.



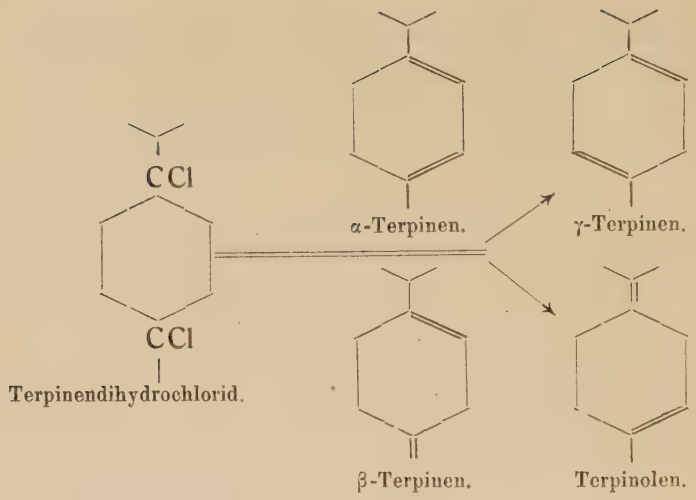
Sabinen Sabinenmonochlorhydrat.

Zur Erklärung der geringen Exaltationen, die sich durch Berechnung der Molekularrefraktion (Tab. IV) der bis 1907 dargestellten Präparate ergaben, stellte er I. als Konstitutionsformel für Terpinen auf, da ein Kohlenwasserstoff von der Konstitution II nach den Untersuchungen von Brühl[1]) und andere Forscher zum Mindesten eine Exaltation von 1,0 haben müsste, wohingegen die bis 1907 erhaltenen Terpinenpräparate nur eine Exaltation von 0,4 aufwiesen. Die Inkonstanz der physikalischen Daten der verschiedenen Terpinenpräparate erklärte Semmler durch die Wahrscheinlichkeit einer grösseren oder geringeren Verunreinigung durch andere Kohlenwasserstoffe.

Als Wallach[2]) im Jahre 1906 die Terpinendihalogenide von den Dipentendihalogeniden unterscheiden konnte, bezeichnete er als „Terpinen“ diejenigen Kohlenwasserstoffe, welche aus Terpinen-Dihalogeniden unter Abspaltung von 2 HCl entstehen können.

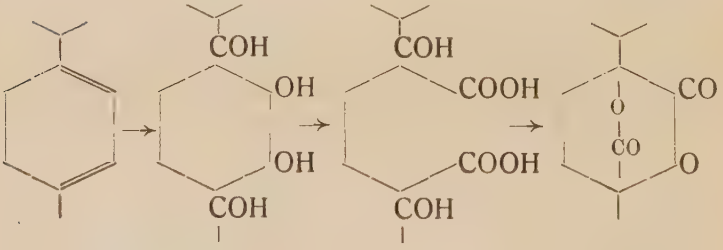
[1]) Brühl B. 40 (378. 1153). Auwers B. 40 (3748). Klages B. 40 (2360). Harries B. 38 (1832). Semmler B. 39 (2582).

[2]) Wallach Ann. 350 (144).



Danach untersuchte Wallach[1]) die verschiedenen auf Grund der Nitrositreaktion als Terpinen angesprochenen Präparate und wies durch oxydativen Abbau nach, dass diese ein Gemenge zweier als α- und γ-Terpinen bezeichneter Modifikationen sind.

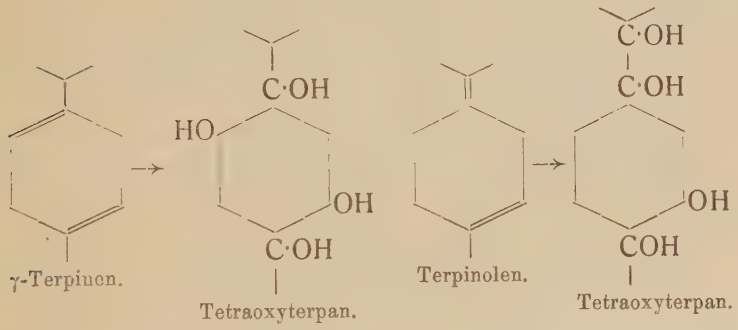
Wenn α-Terpinen mit $KMnO_4$ oxydiert wird, so verläuft die Oxydation in folgender Weise:



α-Terpinen Tetraoxyterpan, $\alpha\alpha_1$ Dioxy α-methyl. α_1 Isopropyladipinsäure. Dilakton.

[1]) Wallach Ann. 362 (296).

Es entsteht also erst ein Erythrit $C_{10}H_{16}(OH)_4$· und zwar 1, 2, 3, 4-Tetraoxyterpan, welcher weiter oxydiert $\alpha\alpha_1$ Dioxy-α-methyl-$\alpha_1$isopropyladipinsäure liefert, die durch das für sie charakteristische Dilakton identifiziert werden kann. Neben dieser Säure isolierte Wallach einen Erythrit $C_{10}H_{16}(OH)_4$·, welche bei 237° schmilzt und bei der weiteren Oxydation niedrigere Oxydationsprodukte, nicht aber α, α_1-Dioxy-α-methyl α_1-isopropyladipinsäure liefert, woraus zu schliessen war, dass dieser Erythrit nicht mit 1, 2, 3, 4-Tetraoxyterpan identisch ist. Dieser Erythrit kann nur vom γ-Terpinen oder dem verunreinigenden Terpinolen stammen also 1, 2, 4, 5, oder 1, 2, 4, 8, Tetraoxyterpan sein.



γ-Terpinen. Tetraoxyterpan. Terpinolen. Tetraoxyterpan.

Das Vorhandensein von β-Terpinen war nach den Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffes[1]) ausgeschlossen. Durch Oxydation von Terpinolen[2]) gelang es zwar Wallach einen Erythrit zu isolieren, welcher aber einen viel niedrigeren Smp. = 149° hatte und so mit obigem Produkt nicht identisch sein konnte. Demnach lag es nahe, den Erythrit als 1, 2, 4, 5-Tetraoxyterpen, welches sich von γ-Terpenen ableitet, anzusprechen. Damit war bewiesen, dass Terpinen ein Gemenge von $\Delta^{1,3}$ und

[1]) Wallach Ann. 357 (68) Ann. 362 (285).
[2]) Wallach „Terpene und Campher". Seite 311.

$\Delta^{1,4}$ Dihydrocymol ist: Zwischen diesen Isomeren muss sich bei der Bildung des Terpinens ein Gleichgewichtzustand einstellen [1]), und deshalb haben die physikalischen Konstanten dieser als „Terpinen" bezeichneten Kohlenwasserstoffe verschiedene Grösse je nach der Menge des vorhandenen α bezw. γ-Terpinens.

Die Trennung dieser beiden Kohlenwasserstoffe schien schon von vornherein unausführbar, deshalb wurde sie auch nicht versucht. Andere Forscher schlugen synthetische Wege ein, um zum α bezw. γ-Terpinen zu gelangen. An die Reindarstellung des Terpinens knüpfte sich noch diejenige wichtige Frage, ob im Kern konjugiert stehende Doppelbindungen eine Exaltation der Molekularrefraktion aufweisen, und welchen Wert eine solche haben muss? Durch die Brühl'schen Arbeiten [2]) ist dieser Wert in der aliphatischen Reihe bereits bestimmt worden. Deswegen stellte Semmler [3]) aus Carvenon einen Kohlenwasserstoff dar, welcher nach seiner Entstehung mit α-Terpinen identisch sein muss, und sich durch einen sehr hohen Brechungsexponenten den bisher bekannten Terpinenen gegenüber auszeichnet. Nach Berechnung der Molekularrefraktion ergab sich eine Exaltation von 1, 5. Die später auf verschiedene Weise dargestellten Terpinene zeigen alle eine bedeutende Exaltation, wie z. B. das Terpinen aus Carvenylaminphosphat (Tab. IV [4])) und das synthetische Terpinen aus o-Kresol von Auwers [5]), wenn auch die Exaltation dieser Präparate den Wert von 1,0 nicht übersteigt. Für die aliphatische Reihe wurde von Brühl als Exaltation für zwei zueinander konjugiert stehende Doppelbindungen 1, 7 bestimmt. Dies spricht ebenfalls sehr zu Gunsten des Semmler'schen Carvenens als reinstes α-Terpinen. Zwar liessen die chemischen Untersuchungen

[1]) Wallach „Terpene und Campher". S. 471.
[2]) Brühl B. 41 (3712).
[3]) Semmler B. 41 (4474).
[4]) Harries B. 41 (2529).
[5]) Auwers B. 42 (2404).

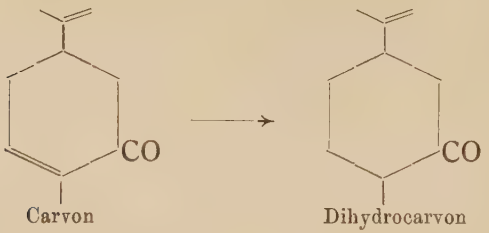
und Analysen keinen Zweifel darüber, dass im Carvenen das reinste α-Terpinen vorliegt, dennoch wurden die Semmler'schen Angaben von Seiten Wallachs[1]) und Auwers[2]) angefochten und zwar sowohl die Bildung wie die Reinheit des Präparates. Nach diesen Forschern wäre die grosse Exaltation einem Cymolgehalt des Carvenens zuzuschreiben. Deswegen wurde eine vollständige Ueberarbeitung der bereits veröffentlichten Versuche unternommen, und durch neue Analysen und besonders durch den oxydativen Abbau zur $\alpha\alpha_1$-Dioxy-α-methyl-α_1-isopropyladipinsäure festgestellt, dass Carvenen ein sehr einheitliches Terpinen ist. Die Analyse sowie die physikalischen Daten ergaben die Abwesenheit von Cymol. Der Oxydative Abbau zeigte ebenfalls die Reinheit des Präparates, da nur die $\alpha\alpha_1$, Dioxy-α-methyl α_1-isopropyladipinsäure in sehr reichlicher Ausbeute und kein anderes Oxydationsprodukt erhalten wurde.

---

[1]) Wallach Ann. 368 (13).
[2]) Auwers B. 42 (2417. 2424).

Darstellung des Carvenens.

Das zur Carvenendarstellung nötige Carvenen habe ich teilweise selbst bereitet, teilweise von der Fabrik Schuchardt in Görlitz bezogen. Als Ausgangsmaterial zur Carvenendarstellung benutzte ich Carvon, welches mit Zinkstaub in alkalischer Lösung reduziert, Dihydrocarvon lieferte. Dabei verfuhr ich nach der Methode, welche von Wallach [1]) angegeben wurde.



Carvon — Dihydrocarvon

Das nach dieser Methode erzielte Produkt zeigte

$$Sdp_{10} = 97—99^0$$
$$d_{20} = 0{,}9265$$
$$n_D = 1{,}47200.$$

Diese Daten stimmen gut mit denen des Dihydrocarvons überein. Zur weiteren Invertierung zum Carvenon

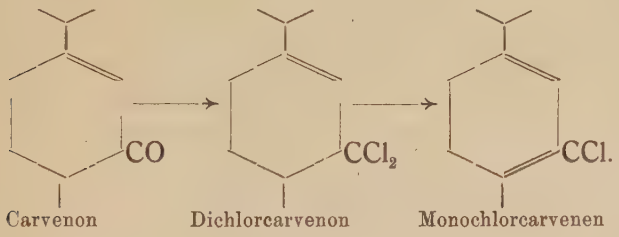
---

[1]) Wallach, Ann. 279 (377).

bediente ich mich nach der Vorschrift von Klages[1]), der konc. Ameisensäure. Das Reaktionsprodukt wurde im Vacuum übernommen und hatte die Konstanten

$Sdp._{10} = 105—109^0$. — $d_{20} = 0{,}9269$. — $n_D = 1{,}48228$.

Dieses Carvenon wurde dann in Chlorcarvenen übergeführt. Nach der allgemeinen Reaktion der Ketone lässt sich der Sauerstoff der Ketogruppe im Carvenon mittels PCl_5 leicht durch 2 Cl ersetzen, sodass eine Verbindung Dichlorcarvenon entsteht, welche aber schon bei der Destillation im Vacuum, unter Abspaltung von 1 Mol. HCl, in Chlorcarvenen nach folgendem Schema übergeht:



Darstellung des Monochlorcarvenens.

20,7 gr PCl_5 werden in einer Stöpselflasche von 1 L. Inhalt, die mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen ist, mit Petrolaether überschichtet und mit 15 gr in Petrolaether gelöstem Carvenen allmählich versetzt. Man schüttelt noch ca. 1 Stunde lang auf der Schüttelmaschine. Hierauf giesst man in Eiswasser, äthert aus und schüttelt den Aether in einem Schütteltrichter mit Sodalösung gut durch. Das nach dem Absieden des Aethers zurückbleibende Oel wird im Vacuum destilliert.

$Sdp._{10} = 96—101^0$. — $d_{20} = 0{,}9952$. — $n_D = 1{,}51700$.

Für die Molekularrefraktion nach der Lorentz-Lorenz'schen Formel berechnet, ergab sich

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{p}{d} = 51{,}68.$$

[1]) Klages, B. 32 (1516).

Aus den Atomrefraktionen berechnete sich

$C_{10} = 10 \times 2{,}501 = 25{,}010$
$H_{15} = 15 \times 1{,}051 = 15{,}765$
$Cl = 1 \times 5{,}998 = 5{,}998$
Incrememement für
Doppelbindung $= 2 \times 1{,}707 = 3{,}414$
$= 50{,}19$

Es ergab sich also eine Exaltation von 1,49.

Ueber den Reaktionsverlauf möchte ich noch bemerken, dass sowohl die Chlorierung, wie die Chlorwasserstoffabspaltung ganz glatt vor sich geht. Letztere geht teilweise schon beim Schütteln mit Sodalösung vor sich, bei der Vacuumdestillation wird sie dann beendigt. Es ist demnach unumgänglich notwendig, möglichst langsam zu destillieren, um der HCl-Abspaltung Zeit zu lassen, da man anderenfalls kein einheitliches Produkt erhalten kann. Die Chlorwasserstoffabspaltung geht bei ca. 60—80° vor sich, danach erst lässt sich der Kolbeninhalt in normaler Weise destillieren. Auf diese Art gelingt es ohne weitere Schwierigkeit den gesamten Kolbeninhalt bei 96—101° unter 10 mm Druck abzudestillieren, wobei ein ganz geringer verharzter Rückstand hinterbleibt. Ich habe mehr als zehnmal diese Reaktion ausgeführt und bin immer zu demselben Resultat gelangt, die Ausbeuten waren in allen Fällen gut, da aus 15 gr Carvenen 13 gr. Chlorcarvenen gewonnen wurden, sodass die Einwendungen Wallach[1]) und Auwers[1]), die keine einheitlichen Produkte und schlechte Ausbeuten erhielten, in dieser Richtung nicht bestehen können.

Ueberführung des Monochlorcarvenens in Carvenen.

Das Monochlorcarvenen in Carvenen überzuführen, haben schon Harries und Majima[2]) versucht, was ihnen aber nicht gelang. Semmler fand, dass sich diese

[1]) l. c. Seite 11.

[2]) Harries und Majima, B. 41 (2516).

Reaktion durch Natrium und Alkohol bewerkstelligen lässt, ohne dass die konjugiert stehenden Doppelbindungen reduziert wurden.

13 gr Chlorid werden in 120 gr abs. Alkohol gelöst und ca. 15 gr Natrium in langen Stückchen allmählich zugegeben. Hier ist durch Kühlen die Reaktion zu mässigen, sie darf aber andererseits auch nicht zu langsam vor sich gehen. Das Gemisch giesst man in Wasser, aethert aus, wäscht den Aether mehrmals mit Wasser, um den Alkohol möglichst zu entfernen und destilliert, nach dem Absieden des Aethers, im Vacuum über. Das Rohprodukt siedet bei 10 mm zwischen 60 und 68°: nochmals über Kalium-Natrium destilliert ergab sich

$$Sdp._{10} = 61—63^0 \ (61{,}5—62{,}5^0)$$
$$d_{20} = 0{,}8453$$
$$n_D = 1{,}49051$$
$$MR \text{ berechnet für } C_{10}H_{16} = 45{,}24$$
$$\text{gefunden} = 46{,}86$$

demnach ergibt sich eine Exaltation von 1,6.

Es wäre immerhin noch möglich, dass in diesem Kohlenwasserstoff, Cymol $C_{10}H_{14}$ enthalten ist; um dies zu untersuchen wurde der Körper nochmals analysiert.

0,0990 g Substanz: 0,3219 g CO_2
0,1053 g H_2O

$C_{10}H_{16}$ ber.: C = 88,24% H = 11,77%
gef.: C = 88,68% H = 11,82%
Cymol $C_{10}H_{14}$ erfordert:
C = 89,55% H = 10,45%.

Da die Analyse für $C_{10}H_{16}$ gut übereinstimmt, so kann die Einwendung Wallachs und Auwers, dass der hohe Brechungsexponent durch die Anwesenheit von Cymol verursacht wird, welches ebenfalls bei ca. 62° unter 10 mm Druck siedet, nicht mehr gelten, wobei noch zu bemerken ist, dass Cymol selbst einen niedrigeren Brechungsexponenten aber ein höheres spezifisches Gewicht besitzt.

$d_{20|4} = 0{,}8551 \quad n_D = 1{,}48456.$

Weiter zeigt die Analyse ganz deutlich, dass nur $C_{10}H_{16}$ vorliegen kann: Wenn nämlich $C_{10}H_{14}$ zugegen wäre, so müsste zur Kompensation der erhaltenen Analysenwerte $C_{10}H_{18}$ ebenfalls vorhanden sein, was aber des guten Siedepunktes wegen schon ausgeschlossen ist. Ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ würde ca. 20° niedriger sieden und das Gemisch könnte nicht innerhalb 2° übergehen.

Oxydativer Abbau des Carvenens.

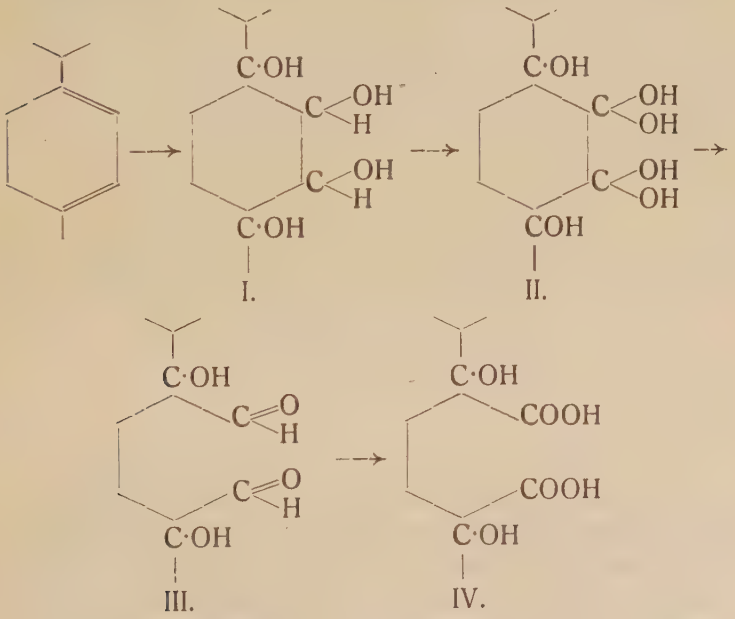
Die quantitative Bestimmung der Terpenkohlenwasserstoffe stösst auf grosse Schwierigkeiten, da keiner von diesen im Stande ist, quantitativ ein Derivat z. B. ein Anlagerungsprodukt zu liefern. Die verhältnismässig am glattesten verlaufenden Reaktionen wie, Bromierungen, Halogenwasserstoff-Anlagerungen in stark gekühlten Lösungen, liefern auch mehr oder weniger Nebenprodukte. Speziell bei der Untersuchung der Terpinene, welche aus einem Gemisch der α- und γ-Modifikationen bestehen, ergibt sich noch eine andere grosse Schwierigkeit: alle beiden liefern nämlich dieselben Additionsprodukte, sind also auf diesem Wege voneinander nicht zu trennen. Die Nitrositreaktion ist ebenfalls für diese Zwecke unbrauchbar, weil die Bildung des Nitrosits auch beim reinen Terpinenpräparate nur mit sehr schlechten Ausbeuten vor sich geht.

Aus allen diesen Gründen habe ich mich zum Abbau durch Oxydation entschlossen, wenn ich auch von vornherein klar darüber war, dass der oxydative Abbau eines mehrfach ungesättigten cyklischen Kohlenwasserstoffes schwerlich zu einheitlichen Produkten, also in diesem Falle zu einem Erythrit oder einer Säure führen könne, denn es besteht immerhin die Möglichkeit, dass ein Teil der entstandenen Oxydationsprodukte weiter oxydiert wird, während ein anderer Teil, so auch unveränderter Kohlenwasserstoff, sich der Oxydation entzieht.

Wegen der leichten Umlagerungsfähigkeit der Terpenverbindungen werden die Oyydationen, aus deren Verlauf man Konstitutionsaufschlüsse ziehen will, mit $KMnO_4$ in wässriger Lösung ausgeführt. Die Wirkung des $KMnO_4$ in wässriger Lösung vollzieht sich bekanntlich gemäss der Gleichung:

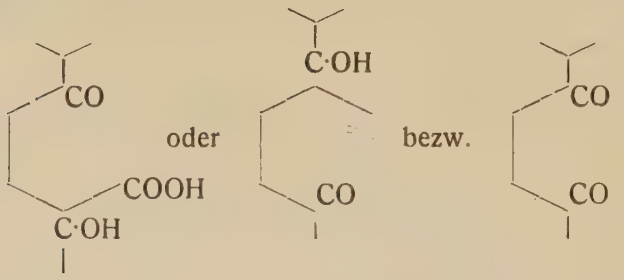
$$2\,KMnO_4 = K_2O + 2\,MnO_2 + 3\,O.$$

Der atomistisch abgespaltene Sauerstoff setzt sich mit H_2O zu Wasserstoffsuperoxyd um, welches sich dann an die Doppelbindung anlagert. An Stelle jeder Doppelbindung entsteht ein zweiwertiger Alkohol. Die weitere Oxydation greift dann dort ein, wo schon Sauerstoff vorhanden ist, sodass also der Ring oder eine C-Kette gespalten wird. Danach müsste die Oxydation, falls im Carvenen nur α-Terpinen vorliegt, nach folgendem Schema verlaufen:



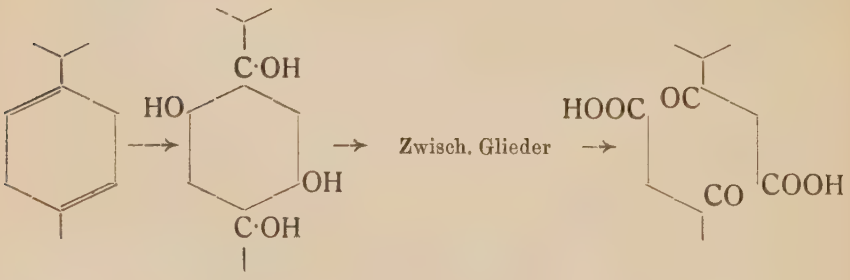
Die Beständigkeit von II und III war schon von vornherein unwahrscheinlich: folglich konnte man auf I oder IV, bezw. auf ein Gemisch der beiden als Oxydationsprodukte rechnen.

Wollte man auch die Unbeständigkeit der Verbindung IV annehmen, so musste man auch auf die Möglichkeit der Bildung folgender Verbindungen gefasst sein.



Diese waren aber nicht zu fassen, da durch die Beständigkeit der Verbindung IV, diese der weiteren Oxydation grösstenteils entzogen war und so als αα-Dioxy-α-methyl-α-isopropyladipinsäure isoliert werden konnte.

Falls aber in Carvenen auch γ-Terpinen vorhanden war, so mussten sich auch andere Oxydationsprodukte isolieren lassen, wie aus folgendem Schema hervorgeht.



In diesem Falle konnten also noch niedrigere Oxydationsprodukte wie Malonsäure, Aceton, Essigsäure u.s.w. entstehen. Die Versuche von Wallach zeigten, dass Terpinen bei der Oxydation einen krystallisierten Erythrit liefert I, welcher ziemlich beständig ist: demnach konnte ich hoffen, diesen Erythrit, falls Terpinen dem Carvenen beigemengt ist, fassen zu können.

Ausführung der Oxydation.

Dass bei der Oxydation verwendete $KMnO_4$ entsprach nach den Angaben von Wallach 5,4 Atomen Sauerstoff; eine quantitative Ueberführung des Carvenens in αα-Dioxy-α-methyl-α_1-isopropyladipinsäure würde aber nur 5 Atome verlangen. Ich nahm aber auch diesen Ueberschuss, weil Wallach[1]) und Auwers[2]) bei der Oxydation ihrer Terpinenpräparate ebenfalls damit gearbeitet hatten und ich somit hoffen konnte, auf diesem Wege zu vergleichbaren Resultaten zu gelangen und vor allem einen Rückschluss auf die Reinheit des Carvenens tun zu können.

In einer dickwandigen Zweiliterflasche wird zu 500 gr Eis 10 gr Carvenen zugegeben und diese Emulsion mit einer Lösung von 50 gr $KMnO_4$ und 10 gr Kali in 500 gr Wasser nach und nach unter starkem Schütteln versetzt. Die Oxydation verläuft anfangs ganz glatt, was sich am raschen Entfärben des $KMnO_4$-s und Braunfärben der Lösung kundgibt. Nach einiger Zeit erfolgte die Entfärbung des $KMnO_4$-s schon viel langsamer, sodass man nach Zusatz der letzten Portion noch ca. 2 Stunden an der Schüttelmaschine schütteln muss.

Danach wurde mit Wasserdämpfen destilliert, die flüchtigen Teile wurden ausgesalzen, ausgeäthert und im Vacuum destilliert.

$$Sdp_{10} = 60—62^0$$
$$d_{20} = 0{,}8467$$
$$n_D = 1{,}48928$$

Die Ausbeute betrug 2,5 gr.

Es wurde also ziemlich reines Carvenen zurückgewonnen, welches sich der Oxydation entzogen hatte. Nach der Wasserdampfdestillation wurde vom Manganschlamm abgesaugt, gut ausgepresst und mit heissem

---

[1]) Wallach, l. c.
[2]) Auwers, l. c.

Wasser 2 mal ausgekocht, um die den MnO_2 anhaftenden Kalisalze der Säuren und andere wasserlösliche Produkte zu gewinnen. Dann wurde zur Sicherheit der Schlamm noch ausgeäthert, wodurch noch 1 gr indifferente Produkte erhalten wurden. Das wässrige Filtrat wurde mit dem Auswaschwasser des Manganschlamms vereinigt und die Flüssigkeit unter Einleiten von Kohlensäure auf 100 ccm eingedampft.

Die eingedampfte Lösung wurde unter Aussalzen ausgeäthert. Der Aether nahm 0,2 gr neutrale Produkte auf, die in Vakuum auch nach längerem Stehen nicht krystallisierten. Schliesslich wurde die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Essigester 4—5 mal ausgezogen. Der grösste Teil des Essigesters wurde abdestilliert, bis sich eine leichte Trübung bemerkbar machte. Die Lösung wurde dann in eine Krystallisierschale gegossen und der Essigester im Vakuumexsikator vollständig verdunstet. Es hinterblieben 6 gr saure Produkte. Schon beim Eindampfen des Essigesters schieden sich aus der Lösung Krystalle aus, welche durch die braune Mutterlauge gefärbt waren, sie wurden deshalb mit wenig Aether gewaschen, wobei schneeweisse Krystalle hinterblieben, die unter Zersetzung bei 189° schmolzen.

Die Ausbeute war 1 gr.

Nach dem Schmelzpunkt war diese Säure mit der von Wallach dargestellten $\alpha\alpha_1$-Dioxy-α-methyl-α_1-isopropyladipinsäure identisch.

0,1021 gr Substanz:	0,1924 gr CO_2	
	0,0740 „ H_2O	
$C_{10}H_{18}O_6$ Ber.:	C = 51,24	H = 7,76
Gef.:	C = 51,39	H = 8,05

Aus der Mutterlauge der zuerst auskrystallisierten Säure schieden sich beim Stehen noch mehr Krystalle ab, welche roh den Schmelzpunkt 180—185° aus Essigester umkrystallisiert den Schmelzpunkt 188—189 zeigten,

somit ebenfalls mit der $\alpha\alpha_1$ Dioxy-α-methyl-α_1-isopropyladipinsäure identisch waren.

Da die Krystallisation der Säure durch andere Nebenprodukte der Oxydation erschwert war, so versuchte ich, die in der braunen Mutterlauge noch gelöste Säure in das Dilakton überzuführen und evtl. auf diesem Wege noch Säure zu identifizieren.

4 gr brauner Rückstand werden mit 10 ccm konz. HCl 2 stundenlang auf dem Wasserbade erwärmt: dann mit Wasser verdünnt und mit Wasserdämpfen destilliert. Die mit Wasserdampf flüchtigen Teile werden ausgesalzen und ausgeäthert. Nach Verdunsten des Aethers hinterblieb ein gelbgefärbtes Oel, welches im Vacuum dann vollständig erstarrte. Schmelzpunkt 70—71°, aus Aether umkrystallisiert zeigte den Schmelzpunkt 72—73°.

Es lag also das Dilakton vor. Die Ausbeute war nichtbefriedigend, da nur 0,3 gr reines Dilakton gewonnnen wurde.

Den Rückstand von der Wasserdampfdestillation zog ch mit Essigester aus, aus dem noch 0,5 gr Säure vom Schmelzpunkt 189° auskrystallisierte.

Zur Charakterisierung der $\alpha\alpha_1$ Dioxy-α-methyl α_1-isopropyladipinsäure; wurde ausser dem Schmelzpunkt, und der Analyse noch das Dilakton dargestellt und zwar verfuhr ich ebenso, wie ich oben bei der Aufarbeitung des Rückstandes angab.

1 gr krystallisierte Adipinsäure liefert mit 5 ccm konz. HCl 2 stundenlang gekocht 0,4 gr Dilakton: 0,5 gr Säure wurde unverändert zurückgewonnen.

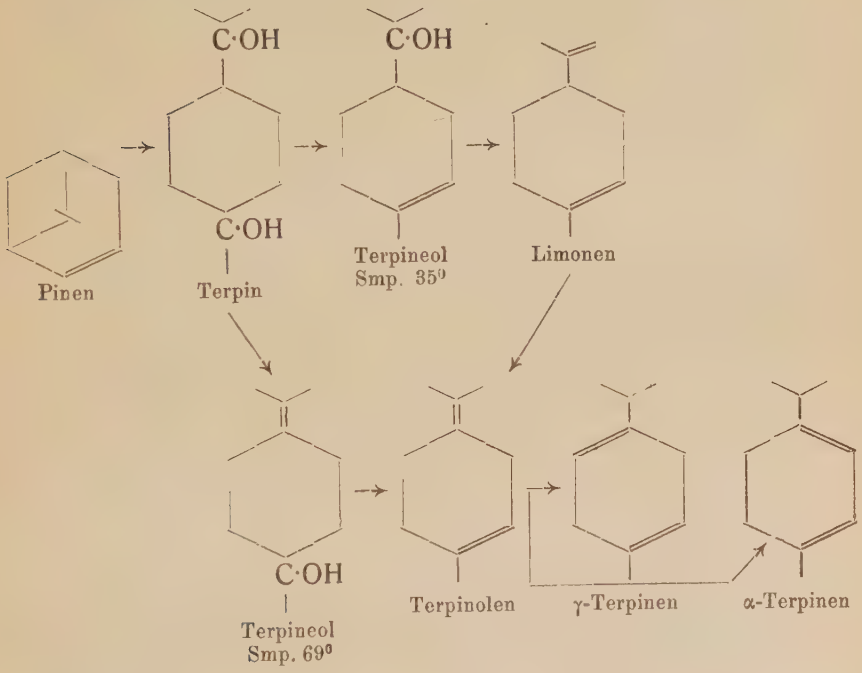
Somit war festgestellt, dass bei der Oxydation des Carvenens die für das α-Terpinen (1,3 Dihydrocymol) charakteristische Adipinsäure entsteht. Vergleichen wir jetzt die Ergebnisse der Oxydation mit den Resultaten, welche Wallach bei der Oxydation der Terpinene aus Terpinendichlorhydrat, aus Pinen, aus Sabinenchlorhydrat und die Auwers bei der Oxydation des synthetischen Terpinens aus o-Kresol gewonnen haben.

Alle drei Terpinenpräparate Wallachs gaben bei der Oxydation einen Erythrit vom Schmelzpunkt 236°, welcher sich vom γ-Terpinen ableitet und ausserdem die bei 189° schmelzende $\alpha\alpha_1$-Dioxy-α-methyl-α_1 isopropyladipinsäure. Somit können die Wallach'schen Präparate inbetreff der Reinheit, oder was dasselbe sagt, mit ihrem Gehalt an Terpinen, nicht mit dem Semmler'schen Carvenen konkurrieren. Das Präparat Auwers's, welches er nach vielfachen Umsetzungen aus o-Kresol gewinnt, liefert bei der Oxydation nur die charakteristische Adipinsäure. Die Auwers'sche Arbeit gibt aber leider die Ausbeute nicht an, in welcher die Adipinsäure gewonnen wurde. Nach dem Verlauf der Oxydation können wir jedoch, verglichen mit dem Verlauf der Carvenenoxydation, auf die Reinheit des Auwers'schen Präparates schliessen. Auwers konnte direkt gar keine Adipinsäure aus dem Essigesterauszug isolieren: er hat deshalb den „schmierigen Rückstand" direkt in das Dilakton übergeführt und dieses nur durch den Schmelzpunkt charakterisiert. Darauf konnte er noch wenig Säure isolieren. Vergleichen wir diese Ergebnisse mit der Oxydation des Carvenens, welche aus 10 gr ca. $2^1/_2$ gr Säure und noch 0,5 gr Dilakton lieferte, so kann man mit Berücksichtigung der physikalischen Konstanten, welche für ein Terpen, von der Konstitution des α-Terpinens zu erwarten waren, und die auch erhalten wurden, annehmen, dass Carvenen das reinste 1,3 Dihydrocymol (α-Terpinen) unter allen Terpinenpräparaten ist. Die physikalischen Konstanten, welche für Carvenen bestimmt wurden, können nicht nur zur Identifizierung des Carvenens, sondern auch zur Bestimmung der Mengenverhältnisse der Terpinene an α- bezw. γ-Terpinen verwendet werden.

Ueber Terpinolen.

Terpinolen gehört, wie im ersten Teil dieser Arbeit schon erwähnt wurde, zu denjenigen Terpenen, welche bisher nur synthetisch dargestellt wurden. Als ein be-

sonderes Terpen wurde es erst von Wallach bei der Inversion des Pinens[1]) erkannt. Bei der Einwirkung von verd. H_2SO_4 auf Pinen erhält man ein Kohlenwasserstoffgemisch, welches in dem zwischen 185—190° siedenden Anteile ein Terpen enthält, das ein gut krystallisierendes, charakteristisches Tetrabromid liefert. Dieses Terpen wurde von Wallach Terpinolen genannt. Späterhin gelang es Terpinolen auf anderem Wege aus Terpineol[2]), Limonen[3]), Terpin[4]) u.s.w. darzustellen. Zur Veranschaulichung dieser Bildungsweisen sei auf die folgende Tabelle verwiesen.



[1]) Wallach, Ann. 230. (251). Ann. 227. (283). Ann. 239. (8). Ann. 246. (236).

[2]) Wallach, Ann. 275. (108). Ann. 291. (361). v. Baeyer, B. 27. (443).

[3][4]) Wallach, Ann. 230 (253). Ann. 239 (22).

Trotz dieser leichten Zugänglichkeit, konnten bis jetzt die physikalischen Konstanten dieses Kohlenwasserstoffes noch nicht endgültig festgestellt werden. Wallach sagt, in seinem in diesem Jahre erschienenen Buche „Terpene und Campher“ [1]) dass das „im Jahre 1887 über die physikalischen Konstanten des Terpinolens Gesagte noch heute Geltung habe.“

Wegen der Schwierigkeit die immer noch besteht, dass Terpinolen von anderen Beimengungen zu befreien und den Kohlenwasserstoff ganz rein zu gewinnen, bleiben die Angaben über seine Eigenschaften mit einigen Unsicherheiten behaftet. Ferner meint er, dass wahrscheinlich, die alte Beobachtung, dass Terpinolen höher siedet als Dipenten und Terpinen auch für den ganz reinen Kohlenwasserstoff zutrifft.

Später wurde von v. Baeyer Terpinolen durch Reduktion des Tetrabromides mit Zink in Eisessiglösung dargestellt [2]), er gibt aber nur den Siedepunkt bei 15 mm $= 75^0$ und bei gewöhnlichem Druck Sdp. $= 183—185^0$ an; und bestätigt somit die frühere Beobachtung Wallachs, dass Terpinolen höher siedet, als die anderen Terpene. Dagegen finden wir Angaben über das Volumgewicht, den Brechungsexponent u.s.w. so gut wie garnicht, namentlich nicht für das, aus dem Tetrabromid regenerierte Terpinolen.

Die Wichtigkeit der Bestimmung der physikalischen Konstanten für die Identifizierung der Terpenkohlenwasserstoffe wurde schon in der Einleitung dieser Arbeit erörtert. Die physikalischen Konstanten des Terpinolens waren aber auch für die Lösung der Terpinen-Frage von ausserordentlicher Wichtigkeit, da sowohl 1,3-Dihydrocymol (Carvenen, α-Terpinen) wie 1,4 Dihydrocymol (Isocarvenen, γ-Terpinen) sehr häufig durch Terpinolen verunreinigt sind, und da bei der Invertierung der

---

[1]) Wallach, l. c. Seite 310.

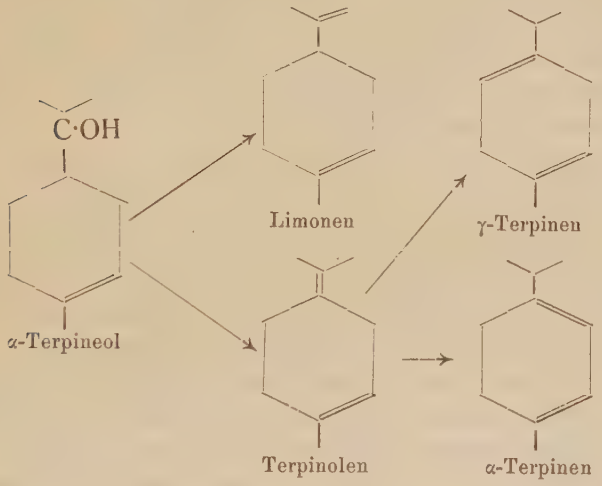
[2]) v. Baeyer, B. 27. 448.

Kohlenwasserstoffe durch Säuren zu den Terpinenen als Zwischenprodukt stets auch Terpinolen, entsteht wie aus dem folgenden Schema hervorgeht:

Limonen ⟶ Terpinolen ⟶ α-Terpinen
Terpinolen ⟶ γ-Terpinen

Aus all diesen Gründen habe ich mich entschlossen, Terpinolen in möglichst reinem Zustande darzustellen und seine physikalischen Konstanten zu bestimmen.

Zur Darstellung des Terpinolens habe ich als Ausgangsmaterial Terpineol genommen, welches mit konz. AmeisensäureWasser abspaltet. Dabei können die folgenden Kohlenwasserstoffe entstehen:



Es war also vorauszusehen, dass neben Terpinolen noch Limonen und durch Inversion auch α und γ-Terpinen entstehen können. Dass diese Inversion des Terpinolens in Terpinen ebenfalls verlaufen würde, war sehr wahrscheinlich, da frühere Beobachtungen den Beweis erbracht hatten, dass die semicykliche Bindung[1])

[1]) Wallach, Ann. 359. (292). Ann. 360. (29).

durch Säuren sehr leicht in den Kern verlegt werden kann.

Um aus diesem Gemisch reines Terpinolen zu isolieren, habe ich es nach dem Verfahren von v. Baeyer[1]) mit Brom behandelt, wodurch Terpinolen und evtl. auch Dipenten in Tetrabromide übergeführt werden. Auf diesem Wege musste die Trennung von α und γ-Terpinen gelingen. Das schön krystallisierende Tetrabromid hatte den Schmelzpunkt = 115—116° sodass ich annehmen konnte, ziemlich reines Terpinolentetrabromid in den Händen zu haben, da Dipententetrabromid wesentlich höher bei 125° schmilzt.

Es war nun aus diesem Tetrabromid das Terpinolen zu regenerieren. Hierzu bediente ich mich wiederum der Methode v. Baeyer[2]) nach der die Herausnahme des Broms mittels Zinkstaub in Eisessiglösung erfolgte. Dabei wurde in guter Ausbeute ein Kohlenwasserstoff gewonnen, welcher die Daten:

$$Sdp._{12} = 64—69^0 \quad d_{20} = 0{,}8507 \quad n_D = 1{,}47936$$

hatte. Der niedrige Siedepunkt, die Dichte und der Brechungsexponent zeigten an, dass ich auch dieses regenerierte Terpinolen nicht als einen reinen einheitlichen Kohlenwasserstoff ansehen dürfte. Die Daten liessen vermuten, dass bei dem Regenerieren aus dem Tetrabromid in der Eisessiglösung eine Verschiebung der in saurer Lösung so leicht invertierbaren semicyklichen Bindung eingetreten und evtl. γ-Terpinen entstanden war. Deshalb habe ich versucht, das Terpinolentetrabromid mit Zinkstaub in neutraler Lösung zu reduzieren. Es gelang mir durch zweimalige Reduktion des Tetrabromides, welches ich in Alkohol unter Zusatz von etwas Aether löste, zu einem Kohlenwasserstoff zu kommen, welcher den physikalischen Konstanten nach, als reines Terpinolen

---

[1]) v. Baeyer, B. 27. (447).
[2]) v. Baeyer, B. 27. (448).

bezeichnet werden kann. Mehrere Versuche ergaben als Durchschnittswerte:

$Sdp._{10} = 67-68^0$ $d_{20} = 0{,}854$ $n_D = 1{,}484$

Molekularrefraktion gef. 45,5, berechnet für

$C_{10}H_{16}$ 2 = 45,2.

Es ergibt sich also eine Exaltation von 0,3, welche zweifellos auf die doppelte Bindung zwischen Kern und Seitenkette zurückzuführen ist, wie eine solche schon in anderen Fällen [1]) öfters beobachtet wurde.

Die obigen Konstanten bestätigen die Berechnungen Semmler's, der für Terpinolen die Daten Sdp. = 185 bis 187°, $d_{20} = 0{,}857$ angibt [2]).

Die Siedepunktbestimmung bei gewöhnlichem Druck habe ich nicht ausgeführt, da nach den Beobachtungen Wallachs [3]) Terpinolen bei höherer Temperatur leicht in Dipenten übergeht. Aus dem Vergleich der Siedepunkte des Limonens und Terpinolens bei 10 mm können wir aber auch auf die Siedepunkte bei gewöhnlichem Druck schliessen, da jeder Grad Unterschied der Siedepunkte bei 10 mm ca. 2° Unterschied bei gewöhnlichem Druck entspricht.

Limonen $Sdp._{10} = 62-63^0$ Sdp. = 175—176°.

Terpinolen $Sdp._{10} = 67-68^0$ Sdp. = 185—186°.

Aus obigen physikalischen Konstanten des Terpinolens ergibt sich, dass wir in diesem Dihydrocymol dasjenige monocyklische Terpen haben, welches den höchsten Siedepunkt und das höchste Volumengewicht von allen monocyklischen Terpenen besitzt. Der Brechungsexponent von 1,484 ist von Interesse für das Carvenen (α-Terpinen), da für diesen Kohlenwasserstoff ein höherer Brechungsexponent 1,499 beobachtet wurde.

---

[1]) Als Beispiele kann ich erwähnen, dass Isoengenol, Isosafrol, eine Exaltation von 1,8 besitzen, während Safrol und Eigenol keine Exaltation aufweisen.

[2]) Semmler, „Die aeth. Oele", Bd. II. Seite 398.

[3]) Wallach, Ann. 275. (109).

Die Verunreinigungen der meisten Terpinene durch Terpinolen stehen im Einklang mit den nunmehr bekannten Daten des Terpinolens.

Darstellung des Terpinolens aus α-Terpineol.

100 gr Terpineol werden mit 100 gr konz. HCOOH über freier Flamme erwärmt: bei ca. 105° tritt Trübung ein, man erwärmt noch eine kurze Zeit, lässt einige Minuten stehen, bis sich die Flüssigkeit deutlich in zwei Schichten teilt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf Eis gegossen, mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung nochmals mit Eiswasser gut gewaschen und dann, um die Ameisensäure zu entfernen, mit Sodalösung durchgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein Oel, das einer fraktionierten Destillation unterworfen wurde.

$$Sdp._{10} = 62—85^0$$
$$d_{20} = 0{,}8625$$
$$n_D = 1{,}47936.$$

Die Ausbeute betrug 40 gr. Zur Reinigung destillierte ich nochmals unter Zusatz von K-Na. Die Hauptmenge ging bei 10 mm bei 63—69° über.

Das reine Produkt zeigte folgende physikalischen Eigenschaften:

$$d_{20} = 0{,}8504$$
$$n_D = 1{,}47936.$$

Die Ausbeute betrug 32 gr.

Als zweite Fraktion erhielt ich einen bei 85—110° siedenden Anteil (15 gr), der grösstenteils aus unverändertem Terpineol bestand.

Zum Zwecke der Reindarstellung des Terpinolens wurde das Kohlenwasserstoffgemisch mit Brom behandelt, und zwar wandte ich auf 1 Mol Kohlenwasserstoff 4 Atome Brom, das ist die zur Sättigung der beiden Doppelbindungen nötige Menge, an.

Darstellung des Terpinolentetrabromides.

17 gr Terpinolen werden mit der gleichen Menge Amylalkohol und mit der doppelten Menge Aether gemischt. Zu dieser gut gekühlten Mischung wird eine Lösung von 40 gr Brom in der 2—3 fachen Menge Aether portionenweise unter fortwährendem Umschütteln zugesetzt. Die gelbe Bromlösung wurde anfangs momentan entfärbt, gegen Ende blieb eine schwache Bromfarbe eben bestehen. Die ganze Lösung wurde dann in einer grossen Krystallisierschale in den Eisschrank gestellt, um ein langsames Verdunsten des Aethers zu bewirken. Nach 1—2 Tagen schied sich das Tetrabromid in schönen Blättchen aus. Es wurde abgenutscht und mit wenig Aether nachgewaschen, dann auf Tonplatten getrocknet.

Das Bromid schmolz bei 115—116° unter Zersetzung. Aus 17 gr wurden 13 gr weisses Tetrabromid gewonnen, was einer Ausbeute von 23% entspricht.

Der Schmelzpunkt deutet auf ein ziemlich reines Terpinolentetrabromid hin. Dieses konnte also ohne nochmalige Reinigung der Reduktion mittels Zinkstaub unterworfen werden.

Reduktion des Terpinolentetrabromides.

Da die Methode von v. Baeyer keine guten Resultate lieferte (der gewonnene Kohlenwasserstoff sott in einem weitem Intervall $Sdp._{12} = 64-69°$) habe ich versucht, die Reduktion mit Zinkstaub in neutraler Lösung bei gewöhnlicher Temperatur auszuführen, wodurch eine evtl. Invertierung des Terpinolens nicht wahrscheinlich erschien. Wegen der Schwerlösigkeit des Tetrabromids in Alkohol kann man die Reduktion in alkoholischer Lösung nur unvollständig ausführen. Weit bessere Resultate erzielte ich, als ich zur Lösung des Bromids ein Gemisch von Aether und Alkohol verwandte. Auf diese Weise gelang es einen Kohlenwasserstoff zu gewinnen, der als reines Terpinolen bezeichnet werden kann.

60 gr Terpinolentetrabromid wurden in 1 Liter Alkohol unter Zusatz von Aether vollständig gelöst und dann unter fortwährendem Rühren 100 gr Zinkstaub in mehreren Portionen eingetragen so zwar, dass die Temperatur der Lösung 20° nicht übersteigt. Nach 24 Stunden wird nochmals 100 gr Zinksaub und etwas Aether zugefügt und die Reduktion noch 2 Tage lang gehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde vom Zinkstaub abgenutscht das Filtrat in Wasser gegossen und öfters ausgeäthert. Der Aether verdampft und das zurückbleibende Oel wird über K-Na destilliert. Nach einem geringen Vorlauf zeigte die Hauptmenge:

$$Sdp._{10} = 68—69^0$$
$$d_{20} = 0{,}8547$$
$$n_D = 1{,}48325.$$

Bei der Destillation bleibt nur ein ganz geringer Rückstand über. Die Ausbeute war 70 - 80% in dem aus 60 gr Tetrabromid 10 gr Terpinolen gewonnen wurde.

Meinem Zweck entsprechend die physikalischen Konstanten des Terpinolens zu bestimmen, musste ich sicher sein, dass der so gewonnene Kohlenwasserstoff reines Terpinolen ist, wenn auch die gute Uebereinstimmung der physikalischen Konstanten mit den für das Terpinolen berechneten Werten, dies schon vermuten liess. Ich habe diesen von 67—68° siedenden Kohlenwasserstoff abermals in das Tetrabromid von Schmelzpunkt 116° verwandelt, dabei erzielte ich ca. 70—80% Ausbeute, was im Vergleich der 23% Ausbeute des Tetrabromids aus Rohterpinolen schon zeigte, dass ich ein ziemlich reines Terpinolen in den Händen hatte. Ich möchte nochmals darauf hinweisen, dass die genannte Ausbeute nicht etwa bedeutet, dass mein Terpinolen nur 70—80% von diesem Kohlenwasserstoff enthält, da selbst die einfachsten Additionsreaktionen der Terpenchemie — wie auch diese — nicht mit quantitativen Ausbeuten verlaufen, im Gegenteil kann eine so hohe Ausbeute Hinweis sein, dass

mein Terpinolenpräparat schon ein sehr reines Terpinolen darstellt.

Aus diesem Tetrabromid wurde nunmehr das Terpinolen wiederum mit Zinkstaub und Alkohol regeneriert. Die auf diese Weise bei verschiedenen Darstellungen gewonnene Terpinolene zeigten folgende physikalische Konstanten:

I. $Sdp._{10}$ 67—68° $d_{20} = 0{,}8546$ $n_D = 1{,}48228$
II. $Sdp._{10}$ 67—68° $d_{20} = 0{,}8547$ $n_D = 1{,}48330$
III. $Sdp._{10}$ 67—68° $d_{20} = 0{,}8520$ $n_D = 1{,}484$.

Im Durchschnitt ergaben sämtliche Darstellungen des Terpinolens für diesen Kohlenwasserstoff folgende Werte:

I. $Sdp._{10}$ 67—68° $d_{20} = 0{,}854$ $n_D = 1{,}484$.
$MR \cdot C_{10}H_{16} \mid = 2$ Ber. 45,2
Gef. 45,5.

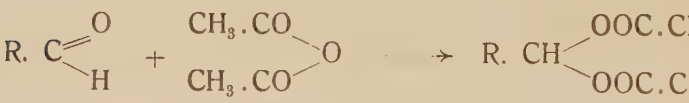
Ich glaube, durch diese Untersuchung bewiesen zu haben, dass alle bisher beschriebene Terpinolene an Reinheit meinem Produkte nachstehen und ich nunmehr die genauen Daten des Terpinolens ermittelt habe.

Ueber enol-Citralacetat, Isogeraniol und Isocitral.

Theoretischer Teil.

Einleitung.

Zu den reaktionsfähigsten Kohlenstoffverbindungen gehören die Aldehyde und die Säureanhydride. Deshalb wurde schon lange die gegenseitige Einwirkung dieser beiden Körperklassen aufeinander studiert. Geuther[1]) war der erste, der schon im Jahre 1858 Essigsäureanhydrid auf Aldehyde einwirken liess und dem es gelang, hochsiedende Produkte zu erhalten, welche sich als Anlagerungsprodukte von Essigsäureanhydrid auf die Aldehyde ergaben. Diese Reaktion lässt sich folgender Weise formulieren:



Seit diesen ersten Versuchen ist eine ganze Literatur[2]) um diese Frage entstanden. Es wurden viele Aldehyde mit Essigsäure- und auch mit andern Säureanhydriden, wie Bernstein-, Benzoisäureanhydrid in Reaktion gebracht

[1]) Geuther Ann. Chem. Pharm. 106 (249) 1858.

[2]) Eine schöne Zusammenstellung befindet sich von Wegscheider und Späth im Wiener Monatshefte d. Chem. 1909.

und so esterartige Verbindungen isoliert, welche sich von der Glykolform der Aldehyde ableiten.

Die Bildung dieser Diester erfordert meistens hohe Temperaturen (150° und darüber) deswegen wurden auch zur Beschleunigung der Reaktion Katalysatoren verwandt, wie konz. H_2SO_4, Zinkchlorid, Natriumacetat usw. Unter diesen Katalysatoren erwies sich die Schwefelsäure am wirksamsten, beim Natriumacetat ist dagegen die direkte katalytische Wirkung nicht feststellbar, da die Acetylierung bei solchen Temperaturen verläuft, welche schon allein eine Diacetatbildung ermöglichen[1]). Bei allen diesen Versuchen konnte nur die Entstehung von Diacetaten nachgewiesen werden.

Die Frage, unter welchen Bedingungen diese Diacetate entstehen und eine weitere Frage, ob diese Diacetate die einzigen Reaktionsprodukte sind, oder ob Essigsäureanhydrid mit Aldehyden auch anders reagieren kann, war für die Chemie der ätherischen Oele von besonderer Wichtigkeit. Es ist bekannt, dass man zur quantitativen Bestimmung des Alkoholgehaltes ätherischer Oele[2]) im allgemeinen so verfährt, dass man die Alkohole mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat verestert und durch Verseifung dieser Ester, den Alkoholgehalt ermittelt.

Bei der Anwendung dieser Methode treten oft Störungen ein, teilweise durch die Natur der Alkohole, teilweise durch die anderen Bestandteile, welche ausser den Alkoholen im Oel noch vorhanden sind, bedingt. Es wurde schon lange beobachtet, dass die Aldehyde die Ergebnisse der Acetylierung beeinflussen können, indem öfters ein zu

---

[1]) B. 16 683.

[2]) Gildemeister und Hoffmann „Die ätherischen Oele". Bd. I. 594.

hoher Alkoholgehalt resultiert, so dass man zur Ueberlegung kam, dass zur Acetylierung nur aldehydfreie Oele gelangen sollen[1]). Die Ursache dieser Anomalie blieb bisher unaufgeklärt.

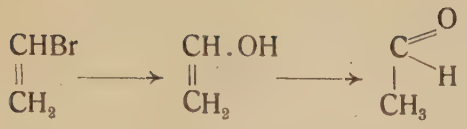
Die Erklärung dieser Tatsachen und die Beantwortung der obengestellten Fragen wurde in neuerer Zeit von Semmler gegeben. Semmler beobachtete, dass die Oxydation von primären Alkoholen mittels Chromsäure in Eisessiglösung zu Aldehyden nicht so glatt verläuft, wie die analoge Bildung der Ketone aus sekundären Alkoholen, sondern im Gegenteil, schlechte Ausbeuten und neben den Aldehyden noch hochsiedende Produkte liefert. Ferner hatte er die interessante Beobachtung gemacht, dass bei dieser Oxydation immer in geringer Menge Oxydationsprodukte enstehen die Kohlenstoffärmer sind, als die zur Oxydation angewandten Alkohole. Aus diesen Tatsachen schloss Semmler, dass hier eine Umlagerung der Aldehyde eingetreten sein müsste. Er nahm eine Umwandelung der Aldehydgruppe in eine Alkoholgruppe an, so zwar, dass die durch die Oxydation primär entstandenen Aldehyde in ihrer tautomëren „Enolform“ verestert wurden und diese Ester die hochsiedenden Nebenprodukte vorstellten. Er erklärt die Reaktion durch die Formeln:

$$R\cdot CH_2C\begin{matrix}=O\\ -H\end{matrix} \rightarrow R\cdot CH{=}CH\cdot OH \rightarrow R\cdot CH{=}CH\cdot OOC\cdot CH_3.$$

Die Formulierung der Reaktion kann anfangs etwas willkürliches an sich haben, umsomehr, als sie mit der Erlenmayer'schen Regel in Widerspruch steht. Nach dieser Regel ist eine intramolekulare Umlagerung zu erwarten, wenn eine OH-Gruppe an ein doppelt mit seinem Nachbarkohlenstoffatom gebundenes C gelagert ist z. B.

---

[1]) Post. Chem. techn. Analyse. Bd. II. S. 739.



Hier entsteht also, statt des erwarteten Vinylalkohols sein Isomeres: der Acetaldehyd. Nach obiger Erklärung der Reaktion tritt hier eben das Entgegengesetzte ein Die Aldehyde gehen in ihre Vinylalkoholform über, welche als ihre Enolform zu bezeichnen ist. Wenn wir an die nahe Verwandtschaft der Aldehyde mit den Ketonen denken, können wir es nicht als befremdend betrachten, dass auch die Aldehyde unter gewissen Umständen in der Enolform reagieren. Diese Enolform der Aldehyde ist in Freiheit gesetzt nicht so beständig, als diejenige der Ketone: es können aber doch beständige Derivate von ihnen abgeleitet werden. In der organischen Chemie sind schon ätherartige Derivate des nichtexistenzfähigen Vinylalkohols bekannt wie z. B. Vinyläthyläther, Divinyläther

$$CH_2 = CH.OC_2H_5 \qquad CH_2 = CH.O.CH = CH_2$$

und andere analog zusammengesetzte beständige Verbindungen, welche nach dieser neuen Betrachtung als Aether des Enol-Acetaldehyds anzusehen sind. Es war also zu erwarten, dass auch die Esterverbindungen solcher bezw. substituierter Vinylalkohole existenzfähig werden. Diese Annahme wurde durch die Semmler'schen Versuche bewiesen [1]). Ihm gelang es, durch Kochen der Aldehyde mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von etwas Natriumacetat diese in guten Ausbeuten zu enolisieren und enol-Aldehydester Verbindungen darzustellen. Weitere Versuche ergaben, dass nicht alle Aldehyde solche Ester geben können, sondern nur diejenigen, welche neben der CHO-Gruppe noch mindestens ein labiles

---

[1]) Semmler B. 42 (584, 962, 1161, 2014). B. 43. (1722, 1890).

Wasserstoffatom besitzen. Diese Ester sind identisch mit den hochsiedenden Nebenprodukten, die bei der Oxydation der primären Alkohole mit CrO_3 in Eisessiglösung entstehen, da diese Reaktion mit der eben beschriebenen ganz analog ist.

Die Konstitution dieser Verbindungen wird durch die Formel $R.CH_2 = CH \cdot O \cdot CO.CH_3$ ausgedrückt.

Semmler bringt in seinen ausführlichen Arbeiten viele Beweise für die Richtigkeit der von ihm aufgestellten Formel: die leichte Verseifbarkeit dieser Verbindungen spricht für die wirkliche Esternatur derselben. Bei der Verseifung werden die Aldehyde zurückgewonnen, wobei wieder die primäre Entstehung der unbeständigen Vinylalkoholform der Aldehyde anzunehmen ist.

$$R \cdot CH{=}CH \cdot O \cdot \begin{matrix} COCH_3 \\ OH \end{matrix} \rightarrow [R \cdot CH{=}CH \cdot OH] \rightarrow R \cdot CH_2 \cdot C(=O)H.$$

Noch wichtiger sind die Ergebnisse der Oxydation. Oxydiert man diese Enolacetate mit Ozon und zerlegt das entstandene Ozonid mit Wasserdampf, so gelingt es, direkt zu dem nächstniedrigeren Homologen des enolisierten Aldehyds zu gelangen z. B. von Phenylacetaldehyd zum Benzaldehyd ein Vorgang, der durch folgende Formel ausgedrückt wird.

$$C_6H_5 \cdot CH(O)-O-CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CHO + CO_2 + CH_3.COOH.$$

Ozonid d. enol-Phenylacetaldehyds.

Dieser Uebergang ist ein direkter Beweis für die während der Enolisierung auftretende Entstehung einer Doppelbindung die von dem entständigen C-atom ausgeht.

Man kann noch die Resultate der Reduktionen, die Uebereinstimmung der physikalischen Daten mit den berechneten, das hohe Inkrement der Molekularrefraktion u. s. w. erwähnen, alles Beweise, dass die Aldehyde wirklich in obiger Formel ansgedrückte Tautomerisierung erlitten haben.

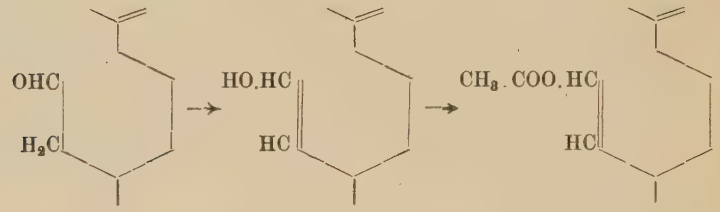
Enolisierung des Citrals.

Die Möglichkeit, die Aldehyde über ihre Enolform direkt zu der nächstniedrigeren Säure abzubauen, die durch Ueberführung in den zugehörigen Aldehyd wiederum in der Weise abgebaut werden kann, scheint für die organische Chemie und besonders für die Terpenchemie von grosser Wichtigkeit zu sein, da es dadurch möglich wird, die Konstitution vieler Verbindungen und Naturprodukte durch stufenweisen Abbau zu ermitteln. So gelang es mit Hilfe dieser neuen Methode Semmler und Zaar[1]) zum ersten Male die Konstitution eines Sesquiterpenalkohols, des Santalols aufzuklären, und zu beweisen, dass Sesquiterpenalkohole $C_{15}H_{24}O$ existieren, welchen die in der Terpenchemie gut bekannten Ringe, wie sie im Teresantalol, Tanaceton, Pinen, Camphen vorkommen, zu Grunde liegen, somit also diese Sesquiterpenalkohole ebenfalls als Terpenabkömmlinge zu charakterisieren.

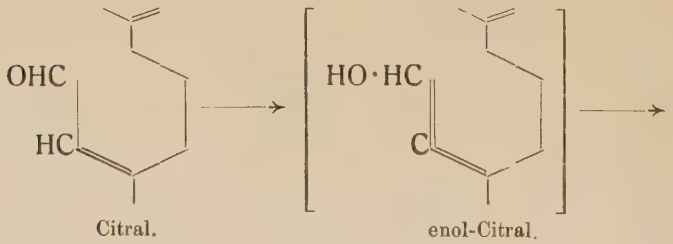
Die von Semmler in Enolester übergeführten Aldehyde waren, wie Tricykloeksantalal, Phenylacetaldehyd, Oenataldehyd, Citronellal usw., alle solche, bei welchen die Enolisierung ausser der Bildung einer neuen Doppelbindung, keine Konstitutionsänderung verursacht; im allgemeinen waren solche Aldehyde ausgewählt, welche für

[1]) Semmler und Zaar B. 43 1890.

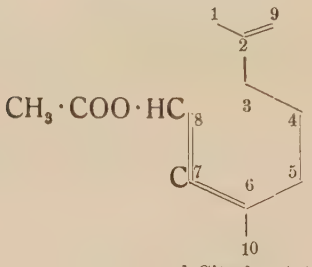
die Enolisierung eine sehr günstige Konstitution besassen. Z. B. Citronellal



Um diese Reaktion auf anders konstituierte Aldehyde zu erweitern, suchte ich einen Aldehyd, bei welchem die Enolisierung eine Konstitutionsänderung hervorrufen muss. Im Citral fand ich einen Aldehyd, der sich für meine Untersuchungen eignete. Citral besitzt der Aldehydgruppe benachbart, eine Doppelbindung. Es musste dann, wenn Enolisierung eintritt, diese folgendermassen verlaufen:



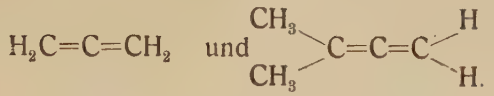
Citral. enol-Citral.



enol-Citralacetat.

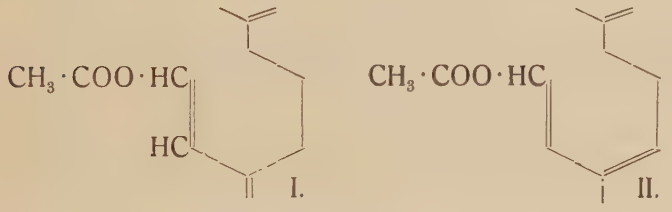
Aus Citral musste sich also ein Enolacetat bilden, welches ein C-atom mit zwei Doppelbindungen $>C=C=C<$ enthält.

Die Existenz solcher Verbindungen wird in einigen Fällen behauptet[1]) wie bei Allen, Dimethylallen usw.



sym. Allen. Dimethylallen.

von anderen Forscher[2]) dagegen in Zweifel gezogen. Im Allgemeinen ist aber in der Literatur darüber eine völlige Uebereinstimmung, dass die Stabilität dieser Verbindungen sehr gering ist, und sie leicht unter Verschiebung der einen Doppelbindung in die Isomëren übergehen. So schien eine Umlagerung beim Citral sehr naheliegend, indem sich die Doppelbindung $\Delta^{6,7}$nach unten (nach C_{10}) oder nach rechts (nach C_5) verschiebt, und also die Bildung anderer mit dem Citralenolacetat Isomërer Enolacetate eintritt, welche folgende Konstitution haben:



I. II.

d. h. das aus dem Citral entstandene Enolacetat ist kein Citralderivat, sondern es ist von einem mit dem Citral isomeren aliphatischen Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ abzuleiten.

Die Versuche zeigten, dass Citral tatsächlich ein Enolacetat bildet, welches aus den später anzuführenden Gründen die Formel II besitzt. Es musste nach diesem Erfolge das nächste Ziel sein, aus diesem Enolacetat den zugehörigen Aldehyd darzustellen.

---

[1]) Gustavsohn und Demjanov. J. pr. Ch. [2]. 38 (202) Faworsky J pr. Ch. (2) 37. (392). Henry. B. (8) 400.

[2]) Behal Chl. 1888 (65).

Verseifungsversuche.

Wie schon auf Seite 42 erwähnt wurde, kann man die enol-Acetate sehr leicht verseifen, wobei die Aldehyde zurückgewonnen werden. So schien es am einfachsten, diesen Weg einzuschlagen, um zu dem mit dem Citral isomeren Aldehyd zu kommen. Wegen der leichten Verharzungsfähigkeit der Aldehyde waren viele Versuche, selbst mit den gelindesten Verseifungsmitteln, vergebens. Ich versuchte das enol-Acetat mit Wasser, dann auch mit Zusatz von ganz verdünnter H_2SO_4 im Bombenrohr zu verseifen, doch blieb das Enolacetat unverändert Die Anwendung von alkalischen Verseifungsmitteln wie Natriummethylat, verdünnte NH_3 Lösung führten auch nicht zum Ziel, indem zwar eine teilweise Verseifung eintrat, jedoch der entstandene Aldehyd grösstenteils verharzte.

Verseifung und Reduktion des enol-Citralacetats.

Da die Verseifungsversuche zu keinem positiven Resultat führten, habe ich mich bemüht, aus dem Enolacetat den mit Citral isomeren Aldehyd, evtl. einen Abkömmling desselben darzustellen, der dann die Existenz dieses Isocitrals sicher stellen, und ausserdem beweisen sollte, dass bei der Enolisierung des Citrals durch Verschiebung einer Doppelbindung eine Isomerisation eingetreten ist. Dies gelang auch, als ich durch Reduktion des Enolacetats einen aliphatischen Alkohol, von der Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ erhielt, der mit den beiden stereoisomeren Alkoholen Geraniol und Nerol, welche dem Citral entsprechen, nicht identisch war.

Von den verschiedensten Reduktionsmitteln, welche zur Reduktion des enol-Citralacetats verwandt wurden, zeigte sich Natriumamalgam am geeignetsten. Die alkalischen Reduktionsmittel, wie z. B. Natrium und Alkohol, führten ebenso wie die sauren, z. B. Eisessig und Zinkstaub, stets nur zu Verharzungen: was seine Erklärung

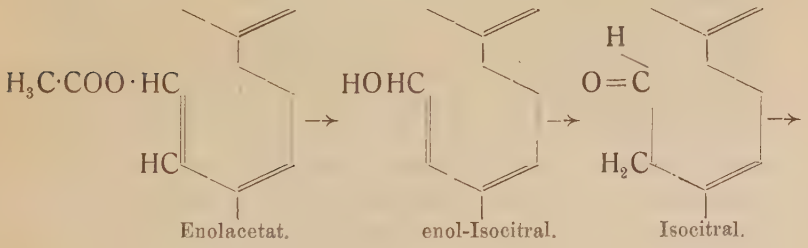
darin findet, dass diese Reduktionsmittel wohl eine Verseifung des Enolacetats verursachten, der entstandene Aldehyd sich jedoch schnell polymerisierte.

Diese Polymerisation tritt zurück, wenn die Reduktion mit Natriumamalgam in schwachessigsaurer Lösung bei ca. 15° ausgeführt wird und so gelang es mir in ziemlich guter Ausbeute einen Körper zu erhalten, welcher folgende physikalische Konstanten besitzt.

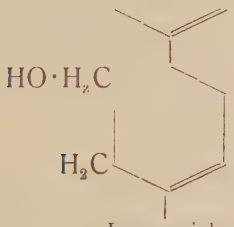
$$Sdp_{10} = 102—106^0$$
$$d_{20} = 0{,}8874$$
$$n_D = 1{,}47744$$

Die physikalischen Konstanten dieses noch nicht einheitlichen Produktes wiesen schon darauf hin, dass hier ein Alkohol entstanden ist, d. h. dass nicht nur eine Verseifung, sondern auch eine Reduktion stattgefunden hat. Wäre nur Verseifung eingetreten, so müsste dieser Körper die Dichte ca. 0,89 und den Brechungsexponent ca. 1,49 zeigen.

Die Reaktion erfolgt etwa nach folgendem Schema:



Enolacetat. enol-Isocitral. Isocitral.



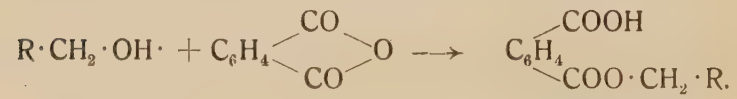
Isoperaniol.

Diese Erklärung der Reaktion weist darauf hin. dass hier ein Alkohol entsteht, welcher mit Geraniol bezw. mit Nerol nicht identisch ist, und den ich deswegen „Isogeraniol“ nenne.

Reinigung des Isogeraniols.

Das so gewonnene Isogeraniol konnte mit etwas unangegriffenen Enolacetat, Citral, Isocitral, Geraniol usw. verunreinigt sein, deswegen war es nötig, es nach den bewährten Beispielen über die Phtalestersäuren zu reinigen[1]).

Diese Reaktion beruht auf der Eigenschaft primärer und sekundärer Alkohole mit Phtalsäureanhydrid unter Bildung von Estersäuren zu reagieren,



Phtalestersäure.

welche, da sie eine freie COOH-Gruppe besitzen in Alkalicarbonaten löslich sind und so von den anderen neutralen Produkten getrennt werden können. Unter den gewählten Bedingungen reagieren die sekundären Alkohole mit Phtalsäureanhydrid nicht[2]) und so konnten nur die Phtalestersäuresalze der primären Alkohole entstehen. Die Estersäuren sind durch Kochen mit Alkalien leicht verseifbar, wobei die entsprechenden Alkohole zurückgebildet werden. Das auf diesem Wege erhaltene Isogeraniol siedet scharf und zeigt folgende Daten:

$$Sdp._9 = 102—103^0$$
$$d_{20} = 0{,}8787$$
$$nD = 1{,}47325$$

[1]) Stephan I. pr. II 60. 248. Tiemann und Krüger B. 29. 901.

[2]) Stephan l. c. Semmler Bd. I.

Diese Daten und die Analysenergebnisse sprechen zweifellos dafür, dass im Isogeraniol ein mit Geraniol und Nerol isomerer primärer Alkohol vorliegt.

Trotz des scharfen Siedepunktes und der physikalischen Daten war es nicht ausgeschlossen, dass diesem Produkt etwas Geraniol oder Nerol beigemengt war, welche durch die Reduktion von etwas dem Enolacetat beigemengten Citral entstanden sind. Deswegen ging ich bei der weiteren Reinigung über ein krystallisiertes Produkt vor.

Vergleich des Geraniols und Nerols mit Isogeraniol.

Die beiden bis jetzt bekannten, primären aliphatischen Alkohole von der Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$, Geraniol und Nerol, sind cis-trans isomer miteinander und zwar stellt Nerol die cis, Geraniol die trans-Form dar. Zum besseren Vergleich der Eigenschaften dieser isomeren Verbindungen gebe ich ihre physikalischen Konstanten in tabellarischer Uebersicht an:

	Sdp.	Dichte, Brechgsexpon.
Geraniol (Schimmel & Co.)	$Sdp._{8.5}=104-108^0$,	$d_{15}=0.882$, $n_D=1.477$.
Nerol (Heine & Co.)	$Sdp._{11}=111^0$,	$d_{15}=0.881$, $n_D=1.468$.
Isogeraniol	$Sdp_{9}=102-103^0$,	$d_{20}=0.8787$, $n_D=1.473$.

Die physikalischen Konstanten bilden, wie ersichtlich, keinen sicheren Beweis für die Existenz des Isogeraniols, bezw. kann man aus ihnen nicht mit Sicherheit auf eine Verschiedenheit des Isogeraniols von Geraniol und Nerol schliessen. Bemerkenswert ist aber, dass der Siedepunkt des Isogeraniols am niedrigsten liegt.

In der Folge musste ich mich verläufig darauf beschränken, die Existenz des Isogeraniols festzulegen, besonders aber nachzuweisen, dass im Isogeraniol nicht ein Gemisch von Geraniol und Nerol vorliegt. Zu diesem Zweck eignet sich das Diphenylurethan besonders, indem

sowohl Nerol, wie Geraniol ein gut krystallisierendes Diphenylurethan liefern. Diese unterscheiden sich sowohl durch charakeristische Schmelzpunkte, als auch durch ihre Löslichkeitsverhältnisse. Sie lassen sich durch Holzgeist oder Petroläther von einander trennen. Es gelang auch, aus dem Isogeraniol ein schön krystallisiertes Diphenylurethan zu erhalten, welches scharf bei 72° schmilzt, während Geranyldiphenylurethan den Smp. 82° und Neryldiphenylurethan den Schmelzpunkt 52° besitzt. Dass kein Gemisch von Geranyl und Neryldiphenylurethan vorlag, geht schon aus der von mir angewandten Trennungsmethode von v. Soden hervor, nach deren Ausführung das Urethan den Konstanten Smp. 72° zeigte.

Weiter habe ich sowohl Geranyl als auch Neryldiphenylurethan dargestellt, diese miteinander gemischt und aus Methylalkohol umkrystallisiert, wodurch ich nach mehrmaliger fraktionierter Krystallisation eine fast vollständige Trennung der beiden Isomeren erzielen konnte. Dabei konnte ich nie ein isomorphes Gemisch derselben isolieren, welches den Smp. 72° hätte.

Somit fand ich in den Isogeranyldiphenylurethan ein Derivat, welches sich vorzüglich für die Charakterisierung des Isogeraniols empfiehlt, und dabei noch den Vorteil besitzt, dass aus ihm reiner Alkohol regeneriert werden kann.

Wird Isogeranyldiphenylurethan mit alkoholischem Kali gekocht, so wird es fast quantitativ in Isogeraniol, Diphenylamin und in CO_2 gespalten. Durch Wasserdampfdestillation kann Isogeraniol ganz rein dargestellt werden und zeigt folgende Daten:

$$\text{Sdp.}_{,9} = 102—103^0$$
$$d_{20} = 0{,}8796$$
$$n_D = 1{,}47265$$

Weiter habe ich mich um die Darstellung noch einiger zur Charakterisierung des Isogeraniols geeigneter Derivate bemüht.

Das Phenylurethan war wie beim Geraniol und Nerol ebenfalls nur ölig, eignet sich also nicht für diesen Zweck. Es gelang mir aber einen wichtigen Unterschied zwischen Isogeraniol und Nerol bezw. Geraniol festzustellen. Isogeraniol liefert nur ein öliges Bromid. Die Bromaufnahme entspricht zwei Doppelbindungen. Die Phtalestersäure des Isogeraniols stellt ebenfalls im Gegensatz zum Geraniol ein Oel dar.

Isocitral.

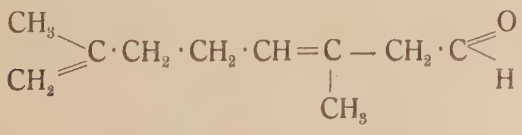
Die mit Phtalsäureanhydrid nicht in Reaktion getretenen Produkte zeigen die physikalischen Konstanten:

$$\begin{aligned} Sdp._{13} &= 104—108^0 \\ d_{20} &= 0{,}8941 \\ n_D &= 1{,}4880 \end{aligned}$$

Aus den Daten habe ich gefolgert, dass diese Anteile grösstenteils aus einem Aldehyd bestehen. Die Isolierung gelang auch, indem ich obige Produkte mit SO_2 freier $NaHSO_3$ Lösung schüttelte und die erhaltene feste Bisulfitverbindung mittels Soda zerlegte. Mit Wasserdämpfen destilliert ein Körper über, welcher folgende Konstanten zeigte:

$$\begin{aligned} Sdp._{15} &= 103—108^0 \text{ (hauptsächlich bei } 106^0) \\ d_{20} &= 0{,}8976 \\ n_D &= 1{,}4810 \end{aligned}$$

Diese physikalischen Daten schliessen die Identität mit Citral aus, und liessen vermuten, dass vorliegender Aldehyd das gesuchte Isocitral ist. Da im Isocitral, welches folgende Formel besitzt



die Doppelbindung der Aldehydgruppe nicht mit einer anderen Doppelbindung konjugiert steht, muss Isocitral nach allen analogen Erfahrungen einen bedeutend niedrigeren Brechungsexponenten und Siedepunkt besitzen; wie zu erwarten war, betrug die Molekularrefraktion fast den theoretisch errechneten Wert. Allerdings tritt auch hier eine kleine Exaltation (0,6) auf, die aber im Vergleich zu der des Citrals (1,7) ganz bedeutend erniedrigt erscheint, was eben durch das Fehlen eines konjugierten Doppelbindungssystems erklärt ist. So gibt die Molekularrefraktion einen sicheren Fingerzeig, dass bei der Enolisierung des Citral die benachbarte Doppelbindung verschoben wurde, und dass der Aldehyd, welcher bei der Verseifung des enol-Citralacetats entsteht, ein Isomeres des Citrals ist.

Die kleine Menge des Isocitrals, welche ich auf oben angegebene Weise gewann, verhinderte mich vorläufig ausgedehntere Versuche damit anzustellen. Ich verfolgte einstweilen ausschliesslich den Zweck, einige wichtige charakteristische Derivate darzustellen, um weitere Beweise zu liefern, dass ich wirklich Isocitral in den Händen hatte. Zur Charakterisierung des Citrals wurde besonders seine bei 198—199° schmelzende α-Citryl-β-naphtocinchoninsäure empfohlen[1]). Es gelingt auch aus Isocitral eine α-Isocitryl-β-naphtocinchoninsäure darzustellen, welche aber bei 205—207° schmilzt und so mit der analogen Verbindung des Citrals nicht identisch ist.

Durch diese Tatsachen habe ich wohl erwiesen, dass der neue Aldehyd nicht Citral, sondern ein Isomeres desselben ist. Die Bildung des Isocitrals gewährt auch einen interessanten Einblick in den Mechanismus des Reduktionsvorganges. Isocitral kann nur durch Verseifung des Enolacetats entstehen, und dies beweist, dass die Verseifung die primäre Reaktion ist, und dass sich Isogeraniol, sekundär, durch Reduktion des Isocitrals bildet.

---

[1]) Doebner B. 27 (352). B. 31 (3195).

Wenn ich das Resultat der vorliegenden Untersuchung zusammenfasse, so scheint es erwiesen, dass auch diejenigen Aldehyde enolisierbar sind, welche der Aldehydgruppe benachbart eine Doppelbindung aufweisen, und in diesem Falle tritt bei gleichzeitiger Verschiebung der Doppelbindung Isomerisation ein.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Enolcitralacetats.

Das zu den Untersuchungen verwandte Citral wurde von Schimmel u. Co. bezogen und hatte die Daten:

$Sdp._{10} = 105—107^0$ $d_{20} = 0{,}8946$ $n_D = 1{,}49097$.

Bei der Enolisierung wandte ich die Methode von Semmler an, mit deren Hilfe alle von ihm untersuchten Aldehyde in guter Ausbeuten in die Enolacetate übergeführt wurden. Ich verfuhr in folgender Weise:

Citral wurde in Portionen von 50 gr mit der gleichen Menge Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 2 gr Natriumacetat 1 Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen und das ausgeschiedene Oel in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Soda gut durchgeschüttelt und der Aether verdampft. Nach dem Absieden des Aethers hinterblieb ein gelbgefärbtes Oel. Je 4 Portionen wurden vereinigt und aus einem grossen kombinierten Ladenburg-Claissenkolben langsam fraktioniert. Ich fing folgende Fraktionen auf:

Frakt I	$Sdp._8$ — 76—115°	d_{20} — 0,9045	45 gr
„ II	$Sdp._9$ — 115—125°	„ — 0,9254	79 „
„ III	„ — 125—130°	„ — 0,9437	50 „
„ IV	„ — 130—145°	„ — 0,9603	19 „
„ V	„ — 145—170°	„ — 0,9850	7 „

Als Rückstand blieb ein dunkelgefärbtes zähflüssiges Oel zurück, welches die Dichte $d_{20} = 0{,}993$ zeigte.

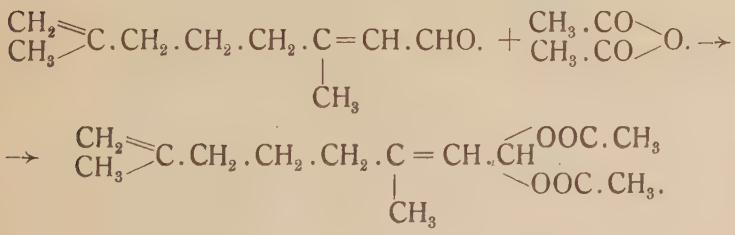
Da die Werte für die Dichten der erwarteten Körper weitauseinanderliegen, kann man aus diesen physikalischen Konstanten der einzelnen Fraktionen mit sehr grosser Annäherung auf ihre chemische Zusammensetzung schliessen.

Citral besitzt nämlich das spezif. Gewicht $d_{20} — 0{,}8946$, für das Enolacetat berechnet sich $d_{20} — 0{,}94$ und für das Diacetat $d_{20} = 0{,}98$. Diese Werte gaben schon einen sehr sichern Anhaltspunkt, welche Bestandteile jede Fraktion enthält, weil die Fraktionen, welche bei 10 mm bis ca. 155° sotten, ja nur diese 3 Körper enthalten können.

Die erste Fraktion besteht im wesentlichen aus unverändertem Citral. Die II. Fraktion ist grösstenteils Enolacetat, das wie aus der Dichte zu ersehen ist, noch ca. 20—30% Citral beigemengt enthält. Die III. Fraktion zeigt zwar dieselbe Dichte wie für das Enolacetat berechnet wurde, und besteht auch grösstenteils aus diesen, doch konnte sie, mit sich kompensierenden Mengen von Citral und Citraldiacetat verunreinigt sein.

Die IV. Fraktion ist ein Gemisch von etwa gleichen Mengen Mono- und Diacetat und endlich die V. Fraktion besteht grösstenteils aus Citraldiacetat, welches noch mit einigen Prozenten hochsiedender Produkte gemengt ist.

Die Entstehung des Diacetats, die wahrscheinlich die primäre Reaktion ist, beruht auf der Anlagerung des Essigsäureanhydrids an die Aldehydgruppe des Citrals:



Da eine weitere Trennung auf chemischem Wege wegen der leichten Verseifbarkeit dieser Ester nicht möglich war, musste ich versuchen, durch gründliche Fraktionierung zu einem reinen Produkte zu gelangen. Ich verfuhr dabei in der Art, dass ich jeweilen die Fraktionen mit gleichen physikalischen Konstanten zusammen öfters in analoger Weise weiter fraktionierte. So gelangte ich endlich nach 16—20 Fraktionierungen zu Produkten, welche in kleinen Intervallen sotten. Ich erhielt durch das genannte Fraktionierungsverfahren folgende 3 Hauptfraktionen:

I. Fraktion $Sdp._{8} = 78—117^{0}$
$d_{20} = 0{,}9123$
$n_D = 1{,}4947.$

Auf Grund dieser Konstanten besteht sie aus unverändertem Citral, deswegen behandelte ich stets von neuem, mit Essigsäureanhydrid und es gelang dann auch die ganze Menge Citral in das Enolacetat überzuführen.

II. Fraktion $Sdp._{10}$ — 118—126°
d_{20} — 0,9420
n_D — 1,5010.

Diese Fraktion besteht aus dem Enolacetat und wurde deshalb zu den weiterbeschriebenen Versuchen verwendet. Die Molekularrefraktion ergibt eine hohe Exaltation, und deutet somit auf konjugiert stehende Doppelbindungen.

MR. berechnet für Ester $C_{12}H_{18}O_2$ 58,02
gef. 60,60

Analyse: 0,1067 gr Subst. 0,2885 gr CO_2
0,0905 „ H_2O

$C_{12}H_{18}O_2$	ber.	C 74,23	H 9,28
	gef.	C 73,74	H 9,24

III. Fraktion $Sdp._{10} = 135—145^{0}$
$d_{20} = 0{,}9670$
$n_D = 1{,}4988.$

Sie besteht grösstenteils aus Citraldiacetat. Diese Fraktion wurde vorläufig weiter nicht untersucht.

Verseifungs-Versuche.

Ich möchte hier noch in kurzem angeben, welche Verseifungsmittel ich zunächst versuchte, mit deren Hilfe die Verseifung des Enolacetates nicht erzielt werden konnte, bezw. welche zwar die Verseifung bewirkten, den entstandenen Aldehyd aber gleichzeitig kondensierten, sodass ich nur harzige Produkte erhielt.

1) Das Enolacetat wurde mit der doppelten Gewichtsmenge Wasser im Rohr bei ca. 110° 24 Stunden geschüttelt; es trat keine Verseifung ein.

2) Ebenso erzielte ich keine Verseifung, wenn ich zu dem Wasser etwas Schwefelsäure zusetzte und bei 110° 2 Tage lang schüttelte.

3) Alkalische Verseifungsmittel bewirken zwar die Verseifung aber sie rufen gleichzeitig Polymerisation hervor. So bekam ich beispielsweise beim Verkochen des Enolacetats mit Natriummethylat nur hochsiedende harzige Produkte.

4) Ich versuchte auch mit einer tertiären Base, nämlich mit Chinolin, die Verseifung vorzunehmen, indem ich das Enolacetat mit Chinolin erst kurze Zeit am Rückfluss kochte und dann bei gewöhnlichem Druck destillierte. Verseifung konnte ich in diesem Falle nicht konstatieren.

Reduktionsversuche.

Von dem Gedanken ausgehend, das Enolacetat zu verseifen und den entstandenen Aldehyd gleichzeitig vor der polymerisierenden Kraft des Verseifungsmittel zu schützen, versuchte ich, den Aldehyd im status nascens zu reduzieren, weil voraussichtlich der bei der Reduktion sich bildende Alkohol nicht so leicht verharzbar sein konnte.

Mit Natrium und Alkohol trat keine Reduktion ein: der entstandene Aldehyd war vollständig verharzt. Zink-

staub und Eisessig verursachten ebenfalls Verharzung. In diesem Falle tritt zwar Verseifung, aber noch vor der Reduktion eine weitgehende Polymerisation des entstandenen Aldehyds ein. Calciumhydrür, Aluminiumamalgam zeigten sich zu schwach, eine Verseifung hervorzubringen. Ein positives Resultat erzielte ich aber als ich in der Kälte mit 3% tigem Natriumamalgam in methylalkoholischer Lösung reduzierte, und den verseiften Aldehyd dadurch vor der kondensierenden Kraft der Alkalien schützte, dass ich folgendermassen verfuhr:

15 gr Enolacetat wurden in 150 ccm Methylalkohol gelöst und unter kräftigem Schütteln durch portionsweise Zugabe von 600 gr 3%tigen Natriumamalgam reduziert. Die Lösung wurde mit 50%tiger Essigsäure ständig schwach sauer gehalten. Als Indikator diente Lackmus. Die Reaktion erfordert ca. 5 Stunden. Das Reaktionsgemisch wurde dann in Wasser gegossen, ausgeäthert und der Aether mit Wasser gewaschen: nach dem Absieden hinterliess er ein Produkt von sehr angenehmem Rosengeruch. Es zeigte folgende Konstanten:

$$Sdp._{10} = 102—106^{\circ}$$
$$d_{20} = 0{,}8874$$
$$n_D = 1{,}47744.$$

Die Ausbeute betrug 8 gr.

Ausserdem konnte ich eine zwischen 212—218° bei 10 mm Druck destillierende Fraktion auffangen, bei welcher die Dichte $d_{20} = 0{,}9537$ und der Brechungsexponent $n_D = 1{,}495$ betrug.

Diese Fraktion ist zweifellos ein Kondensationsprodukt von 2 Isocitralmolekülen. Es ist nach den gefundenen Daten nicht anzunehmen, dass dieser Körper ein Pinakon des Isocitrals ist, sondern es scheint mir sehr wahrscheinlich, dass hier ein sekundäres Produkt vorliegt, indem das primär entstandene Pinakon sich evtl. in ein Keton umgelagert hat.

In dem Kolben blieb noch immer ca. 6 gr Rückstand. Bemerkenswert ist, dass kein Enolacetat zurückgewonnen wurde, also das Natriummethylat ein ganz gut geeignetes Verseifungsmittel darstellt, leider übt es aber eine beträchtliche Kondensationswirkung aus, so dass die Ausbeute nur ca. 50—60% betrug.

Trennung der Reduktionsprodukte.

Wenn die Reduktionsprodukte mit Phtalsäureanhydrid behandelt werden, gelingt es die alkoholischen Bestandteile von den anderen abzutrennen. Ich schlug folgenden Weg ein:

10 gr des Reduktionsproduktes werden mit dem gleichen Gewicht von feingepulvertem Phtalsäureanhydrid gemischt, in dem gleichen Volumen Benzol gelöst und 4 Stunden lang unter Rückfluss auf dem Wasserbade digeriert. Man giesst die Reaktionsmasse in eine verdünnte Sodalösung, und schüttelt gut durch. Die wässerige Lösung wird zweimal mit Aether ausgeschüttelt um die mit Phtalsäureanhydrid nicht in Reaktion getretenen Produkte zu trennen. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden ebenfalls zweimal mit Wasser gut durchgeschüttelt, da der Aether etwas Natriumsalz löst [1]). Die wässerige Lösung wird mit ca. 10 gr KOH versetzt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Die mit Wasserdampf flüchtigen Produkte werden in Vakuum rektifiziert.

$$\text{Sdp.}_9 — 102—103^0$$
$$d_{20} — 0{,}8787$$
$$n_D — 1{,}47325.$$

Die Reinausbeute ist ca 40% bezogen auf die Menge des reduzierten Enolacetats.

---

[1]) Stephan, l. c.

Analyse: 0,1107 gr Subst.		0,3149 gr CO_2
		0,1171 „ H_2O
$C_{10}H_{18}$	ber. C 77,92	H 11,69
	gef. C 77,58	H 11,75.

Reines Isogeraniol ist ein farbloses Oel, und besitzt einen sehr feinen Geruch nach frischen Rosen. Es ist nicht ausgeschlossen, dass dieser Alkohol auch in natürlichem Rosenöl vorkommt, wenn auch seine Charakterisierung bisher nicht gelang.

Darstellung des Diphenylurethans.

Zur Darstellung des Isogeranyldiphenylurethans benutzte ich die Methode von H. und E. Erdmann[1]), welche zur Gewinnung des isomeren Geranyldiphenylurethans ausgearbeitet wurde.

5 gr Isogeraniol werden mit 7,5 gr Diphenylharnstoffchlorid und 6,75 frisch destilliertem Pyridin 4 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, die braunrote Reaktionsmasse in 25 ccm Aether gelöst, und öfters mit einer konz. wässrigen Weinsäurelösung durchgeschüttelt, um das überschüssige Pyridin, und einen roten Farbstoff, welcher sich bei der Reaktion bildet, zu entfernen. Dann wird der Aether abgedampft der Rückstand so lange mit Wasserdampf destilliert, bis kein Oel, sondern nur festes Diphenylamin, ein Zersetzungsprodukt des Diphenylharnstoffchlorides, übergeht.

Der Rückstand ist ein dunkles Oel, welches noch viel Diphenylamin enthält; dieses kann infolge seiner basischen Eigenschaften entfernt werden. Man löst das Oel in 25 gr Aether, trocknet mit Na_2SO_4 und lässt unter starker Kühlung solange eine 20% tige ätherische Schwefelsäure zutropfen, bis keine Fällung von Diphenylaminsulfat mehr entsteht: dann wird rasch abfiltriert und die ätherische Lösung gut mit Sodalösung durchgeschüttelt.

[1]) Erdmann, Journ. Prakt. Ch. 56 (8).

Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterblieb ein noch etwas braun gefärbter Körper, welcher durch Waschen mit wenig Methylalkohol nur noch eine schwachgelbe Färbung zeigte. Dieses Rohprodukt schmolz bei 63—65°.

Die Ausbeute betrug nur 45%: aus 5 gr Isogeraniol erhielt ich nur 4,8 gr (ber. 11,7 gr) Urethan. Als Nebenprodukt entstanden noch Terpene, ein Teil des Isogeraniols war nicht in Reaktion getreten.

Dieses Rohprodukt krystallisierte ich aus heissem Metylalkohol um. Nach dem ersten Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt bis auf 67 bis 71°, nochmals umkrystallisiert zeigte es 71—72°, es wurde noch zweimal umkrystallisiert ohne dass der Schmelzpunkt sich änderte.

Isogeranyldiphenylurethan krystallisiert in feinen weissen Nadeln. Es löst sich sehr leicht in Aether, etwas schwerer in Methyl- und Aethylalkohol, und zwar ist es in der Kälte viel schwerer löslich, als in der Hitze.

Aus der Mutterlauge gelang es nicht einen anderen krystallisierten Körper zu isolieren.

Beim Umkrystallisieren einer anderen Portion wurde so verfahren, wie v. Soden und Treff[1]) für die Trennung des Geranyl- und Neryldiphenylurethans angeben. Ein Teil Neryldiphenylurethan braucht zur Lösung bei 0° 120 Teile, und dieselbe Menge Geranyldiphenylurethan 1500—2000 Teile Methylalkohol. Mit Erhöhung der Temperatur steigt die Löslichkeit sehr rasch. So konnten die genannten Forscher die beiden Diphenylurethane durch fraktionierte Krystallisation von einander trennen.

Ich löste zum Zweck der Trennung 1,25 gr roh-Isogeranyldiphenylurethan in 150 gr heissem Methylalkohol, kühlte die Lösung bis 0° ab, es krystallisiert kein Geranyldiphenylurethan aus. Daraus folgt, dass im untersuchten Urethan kein Gemisch der Urethane von Nerol und Geraniol vorliegt. Nach dem Abdampfen von ca. 50 gr Methylalkohol kühlte ich die Lösung wieder auf

[1]) v. Soden und Treff, B. 39. 911.

0° ab: es erfolgte noch keine Krystallisation. Nur nachdem der Methylalkohol grösstenteils verdampft war, schieden sich Krystalle aus, welche den Smp. von 68 bis 71° zeigten, also lag Isogeranylurethan vor: nach nochmaligem Umkrystallisieren war der Smp. 72°: das Urethan ist also rein.

Um die Trennungsmethode der Geranyl- und Neryldiphenylurethane zu prüfen, habe ich die beiden Urethane dargestellt, von jedem je 0,5 gr gemischt, das Gemisch in 100 gr Methylalkohol gelöst und dann auf 0° abgekühlt, nach einiger Zeit schied sich Geranyldiphenylurethan ab, welches den Smp. 82° zeigte. Wäre mein Urethan ein Gemisch von Neryl- und Geranylurethan gewesen, so hätte sich also bei Einschlagen dieses Weges sicher eine Trennung ermöglichen lassen: dass dies jedoch nicht gelang, zeigte deutlich die Einheitlichkeit des neuen Urethans und damit die Verschiedenheit von jenem des Geraniols und Nerols.

Reindarstellung des Isogeraniols aus Isogeranyldiphenylurethan.

Die Zerlegung der Urethane durch Alkalien erfolgt nach der Gleichung.

$$\begin{matrix} CO\langle^{N(C_6H_5)_2}_{OR.} \end{matrix} + H_2O \longrightarrow (C_6H_5)_2.NH + CO_2 + ROH.$$

Die Urethane werden in den Alkohol und Diphenylamin und CO_2 gespalten. Zur Ausführung dieser Reaktion verfuhr ich folgendermassen:

5 gr Isogeranyldiphenylurethan werden in 15 ccm Alkohol gelöst und mit 15 gr 20%tigem alkoholischem Kali 5 Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht. Das Reaktionsgemisch wird dann in Wasser gegossen, gut ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Wasserdampf destilliert: Diphenylamin bleibt grösstenteils zurück, während Isogeraniol mit Wasserdämpfen leicht übergeht.

Das so erzielte Produkt enthielt noch kleine Mengen von Diphenylamin. Die mit Wasserdampf flüchtigen Teile wurden unter vermindertem Druck destilliert:

$Sdp._9$ — 103—106°
d_{20} — 0,8889
n_D — 1,48228.

Die Ausbeute ist quantitativ.

Das so gewonnene Isogeraniol, welches, wie die physikalischen Konstanten zeigen, noch mit Diphenylamin verunreinigt ist, führte ich über die Phtalestersäure in ganz reines Isogeraniol über, welches unter 9 mm Druck bei 102—103° sott, und d_{20} — 0,8796, n_D — 1,47265 hatte.

Versuche zur Darstellung weiterer Derivate des Isogeraniols.

Da sowohl Nerol wie Geraniol ein krystallisiertes Tetrabromid liefern, versuchte ich auch zum Vergleich aus Isogeraniol ein Bromaditionsprodukt darzustellen.

1 gr Isogeraniol löste ich in 2 gr über P_2O_5 getrockneten Chloroform und liess unter guter Kühlung bis zur Entfärbung Brom zutropfen. Es wurden 2,1 gr Brom aufgenommen. Beim freiwilligen Verdunsten des Chloroforms hinterblieb ein Oel, welches ich mehrere Wochen lang im Exsikkator stehen liess. Das Bromid blieb ölig, auch das Waschen mit eiskaltem Petroläther war vergebens.

Die aufgenommene Brommenge entspricht genau der für zwei Doppelbindungen berechneten Theoretischen.

Mit Phenylisocyanat bildet Isogeraniol, ebenso wie Nerol und Geraniol nur ein öliges Urethan.

1 gr Isogeraniol wird mit 1 gr Phenylisocyanat gemischt und bei 60—70° 12 Stunden lang stehen gelassen. Das Gemisch wurde dann mit Petroläther ausgekocht und der Petroläther verdampft. Das Urethan blieb als Oel zurück, welches auch nach längerem Stehen nicht erstarrte.

Die Isogeranylphtalestersäure konnte ich auch nicht krystallisiert erhalten:

2 gr Isogeraniol, 2 gr Phtalsäureanhydrid und 2 gr Benzol erhitzte ich 4 Stunden lang auf dem Wasserbade. Nach Abdampfen des Benzols im Vakuum löste ich das Reaktionsgemisch in Aether, und setzte eine verdünnte wässerige Lösung der berechneten Menge Natronlauge zu. Durch vorsichtiges Umschütteln gelingt es die Phtalestersäure in ihr Natriumsalz überzuführen, ohne dass eine Emulsion der gebildeten Natronseifen entsteht, welche die Trennung der beiden Schichten verhindern würde. Ich schüttelte vorsichtig nochmals die Lösung mit Aether aus, säuerte mit wenig Schwefelsäure an, wobei die Estersäure ausfällt. Die ätherische Lösung brachte ich ins Vakuum und kühlte nach Verdampfen des Aethers auf -15^0 ab. Ich isolierte 1,5 gr Estersäure, die einen schwachgelb gefärbten Sirup darstellt, welcher im Exsikkator auch nach längerer Zeit nicht erstarrte.

Darstellung des Isocitrals.

Die bei der Darstellung der Phtalestersäure nicht in Reaktion getretenen Anteile, wurden mit SO_2 freier Natriumbisulfitlösung in Reaktion gebracht und es gelang mir, auf diese Art, aus diesem Gemisch eine feste Bisulfitverbindung abzuscheiden, welche bei der Verseifung einen Aldehyd gab, der nach den physikalischen Konstanten und Derivaten der gesuchte mit dem Citral isomere Aldehyd ist.

Beim Abscheiden des Citrals und Citronellals, also auch ihrer Isomeren muss man genau gewisse Vorsichtsmassregeln einhalten, da andernfalls andere Produkte, Hydrosulfonsäurederivate entstehen, aus welchen die Aldehyde nicht mehr regeneriert werden können. Als Hauptbedingung wird angegeben SO_2 freie $NaHSO_3$ Lösung zu verwenden, indem SO_2 die Bildung der Hydrosulfonsäurederivate begünstigt[1]).

[1]) Tiemann, B. 31. (3297).

Die SO_2 freie Natriumbisulfitlösung stellte ich nach der Tiemann'schen Vorschrift dar, indem ich zu einer 25% tigen Natriumsulfitlösung soviel Eisessig zusetzte, dass 1 Mol Na_2SO_3 1 Mol Essigsäure entsprach.

Mit dieser Lösung wurden die mit Phtalsäureanhydrid nicht reagierenden Anteile umgesetzt.

6 gr des Gemisches wurden mit 25 gr Natriumbisulfitlösung unter starker Eiskühlung durchgeschüttelt. Bald schied sich eine feste Bisulfitverbindung ab, welche abgesaugt und mit wenig Alkohol und viel Aether ausgewaschen wurde. Die Bisulfitverbindung wurde mit wenig Sodalösung versetzt und mit einem kräftigen Wasserdampfstrom zerlegt. Der regenerierte Aldehyd wurde ausgeäthert und destilliert.

Er zeigte folgende Daten:

$Sdp._{15}$ — 102—108°
d_{20} — 0,8976
n_D — 1,4810
MR. $C_{10}H_{16}O$. ber. 47,6 gef. 48,18.

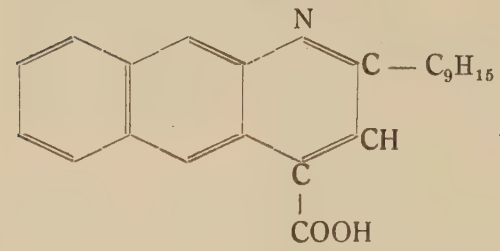
Die Ausbeute war ca. 2 gr.

α-Isocitryl β-naphtocinchoninsäure.

Zur Charakterisierung des Citrals eignet sich am besten sein Kondensationsprodukt, mit Brenztraubensäure und β-Naphtylamin, die α-Citryl-β-naphtocinchoninsäure, da sie nicht nur bequem und quantitativ darzustellen ist, sondern auch einen charakteristischen Smp. von 198 bis 199° besitzt.

Auch für Isocitral eignet sich die analoge Verbindung zur Charakterisierung. Die Bildung dieser α-Citryl β-naphtocinchoninsäuren erfolgt gemäss der Gleichung:

$$C_9H_{15}.CHO + CH_3.CO.COOH + C_{10}H_7.NH_2 \longrightarrow$$

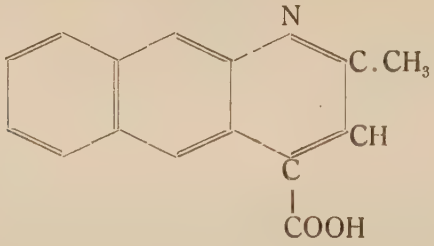


$$+ 2H_2O + H_2.$$

Diese Reaktion kann teilweise einen anderen Verlauf nehmen, wenn zu wenig Aldehyd angewandt wird, indem Brenztraubensäure partiell entsprechend der Gleichung zerfällt:

$$CH_3.CO.COOH \longrightarrow CH_3.C\overset{O}{\underset{H}{=}} + CO_2.$$

Der so entstandene Aldehyd reagiert dann unter Bildung von α-Methyl-β-Naphtocinchoninsäure (Smp. 310°).



Deswegen muss bei der Ausführung der Reaktion immer Aldehyd im Ueberschuss sein.

Ich verfuhr nach der Methode, welche Doebner[1]) zur Darstellung dieser Verbindungen beschrieb.

0,8 gr Aldehyd und 0,4 gr frischdestillierte Benztraubensäure werden in abs. Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Auflösung von 0,7 gr β-Naphtylamin 3 Stunden lang am Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch

[1]) Doebner, B. 27. (352). B. 31. (3195). Tiemann, B. 31. (3324).

wird dann in Eis abgekühlt, die ausgeschiedenen gelben Krystalle abgesaugt, mit eiskaltem Alkohol und Aether nachgewaschen, dann im heissen Alkohol umkrystallisiert und auf Tonplatten in Exsikkator getrocknet. Die citronengelben Krystalle schmolzen unter Zersetzung bei 204 bis 206°. Nach nochmaligem Umkrystallisieren zeigten sie den Smp. = 206°.

Heisser Eisessig eignet sich auch sehr gut zum Umkrystallisieren: aus Eisessig umkrystallisiert schmolz der Körper ebenfalls bei 206°.

Da der Schmelzpunkt der α-Citryl-β-naphtocinchoninsäure bei 198—199° liegt, also etwa 7—8° niedriger als ich für die entsprechende Isocitralverbindung fand, stellte ich die Citralverbindung dar. Nach dreimaliger Krystallisation zeigte sie den Smp. 198—199°. Durch parallele Schmelzpunktbestimmungen war ganz deutlich sichtbar, dass die Citralverbindung niedriger schmilzt.

Lebenslauf.

Ich, André Schossberger, bin geboren am 28. Juli 1887 zu Szabadka in Ungarn. Ich besuchte das Gymnasium meiner Heimatstadt und bestand das Abiturientenexamen 1905.

Im folgenden Wintersemester bezog ich die Technische Hochschule zu Budapest, ging aber im nächsten Sommer nach Karlsruhe, woselbst ich im Winter 1909 das Diplomexamen bestand. Dann arbeitete ich am 1. Chemischen Institut der Universität Berlin bei Prof. Semmler und begann zugleich meine Arbeit zum Doktor-Ingenieur. Ich ging dann mit Professor Semmler als Assistent an die Technische Hochschule nach Breslau, wo ich zunächst 2. Assistent war und im April 1911 1. Assistent wurde. Ich blieb daselbst bis zum August 1911 und bestand hier meine Promotion zum Doktor ing.